

N° d'ordre : 26

UNIVERSITÉ D'AIX-MARSEILLE

FACULTÉ DES SCIENCES DE MARSEILLE

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE MARSEILLE

pour l'obtention

DU GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Maurice CARRIÈRE

1^{re} Thèse. — Le Soufflage des Huiles. - Oxydation et Polymérisation.

2^{me} Thèse. — Propositions données par la Faculté.

Soutenue le 6 Juillet 1943 devant la Commission d'Examen.

MM. BUISSON, Président,

TIAN

MARGAILLAN

} Examineurs

MARSEILLE

—
IMPRIMERIE MARSEILLAISE

39, Rue Sainie

—
1947

N° d'ordre : 26

UNIVERSITÉ D'AIX-MARSEILLE

FACULTÉ DES SCIENCES DE MARSEILLE

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE MARSEILLE

pour l'obtention

DU GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Maurice CARRIERE

1^{re} Thèse. — Le Soufflage des Huiles. - Oxydation et Polymérisation.

2^{me} Thèse. — Propositions données par la Faculté.

Soutenue le 6 Juillet 1943 devant la Commission d'Examen.

MM. BUISSON, Président,

TIAN

MARGAILLAN

} Examinateurs

MARSEILLE

—
IMPRIMERIE MARSEILLAISE

39, Rue Sainie

—
1947

UNIVERSITE D'AIX-MARSEILLE

FACULTÉ DES SCIENCES DE MARSEILLE

Mort au Champ d'Honneur :

M. FR. MARTY

Maître de Conférences de Mathématiques
(14 juin 1940)

Doyen et Professeur honoraire :

M. A. MARCHAUD

Professeurs honoraires :

MM. M. CAULLERY, Ch. FABRY, E. FABRY, J. PERES,
L. HOULLEVIGUE, J. COTTE, E. DECROCK

Doyen : M. G. CORROY

Assesseur : A. TIAN

Secrétaire : M. A. CASTELLA

Professeurs :

MM. H. BUISSON	Physique générale
P. SEVE	Physique Industrielle
A. TIAN	Chimie générale
M. KOLLMAN	Zoologie générale
H. BIERRY	Physiologie
J. BOSLER	Astronomie
E. TRAYNARD	Calcul différentiel et intégral
L. MARGAILLAN	Chimie industrielle
G. CORROY	Géologie et Minéralogie
P. CHOUX	Botanique générale
E. RAYMOND	Chimie P. C. B.
R. THIRY	Mécanique rationnelle et Mécanique des fluides
G. PETIT	Biologie animale
H. PRAT	Biologie végétale

Maîtres de Conférences :

MM. C. JAUSSEAN	Physique P. C. B.
ROGER (1)	Mathématiques
L. SACKMANN	Mécanique des fluides

Chargés de Conférences :

MM. Ct J. ROUCH	Océanographie
G. DENIZOT	Géographie physique et Géologie appliquée
E. CALVET	Chimie
J. TIMON-DAVID	Zoologie agricole
A. FAVRE	Météorologie
G. MALCUIT	Botanique appliquée

Maîtres de Conférences honoraires :

MM. E. MEISSONNIER, L. LAURENT, H. BIMAR.

(1) Prisonnier de guerre, Suppléé par M. BLANG.



A LA MEMOIRE DE MON PERE

A MA MERE

A MA FEMME

A MONSIEUR MARGAILLAN

Professeur à la Faculté des Sciences de Marseille

*Directeur de l'Institut Technique Supérieur de la Chambre
de Commerce*

HOMMAGE DE PROFONDE RECONNAISSANCE



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549018_0005

Maurice CARRIÈRE

(1910-1946)

Les circonstances de la guerre ont retardé jusqu'à ce jour l'impression de cet important travail sur le soufflage des huiles qui constituait la thèse de doctorat de M. CARRIÈRE. L'auteur n'aura pas vu sortir des presses l'œuvre à laquelle il avait consacré une partie de son activité scientifique.

Le 11 octobre 1946, dirigeant des travaux pratiques d'élèves de l'Ecole de Chimie, Maurice CARRIÈRE, chef de Travaux de Chimie Industrielle à la Faculté des Sciences de Marseille, était affreusement brûlé par l'explosion d'un extracteur et, malgré tous les efforts, décédait le 18 octobre.

Né en Arles le 20 juin 1910, Maurice-Henri CARRIÈRE était le fils du secrétaire général de la Mairie d'Arles ; sa mère était professeur au Collège de la même ville. Elève du collège d'Arles, il passe son baccalauréat ès sciences en 1928, puis, après un court séjour en mathématiques spéciales, il vient comme étudiant à la Faculté des Sciences de Marseille où il se tourne vers la physique et la chimie. Licencié ès sciences physiques en 1932, il prépare un diplôme d'Etudes Supérieures « sur l'indice d'hexabromures des corps gras » qu'il passe en juillet 1934. Dès lors il a trouvé sa voie dans la recherche scientifique appliquée aux corps gras. Assistant délégué de Chimie Industrielle en 1935, il poursuit ses recherches sur les réactions des liaisons éthyléniques ou polyéthyléniques des huiles : indice d'iode, indice de diène, indice de sulfocyanogène, indice de polybromures font l'objet de plusieurs travaux et en 1943 il passe avec la mention « Très bien » une thèse de doctorat sur le soufflage des huiles dont les résultats fragmentaires, hautement appréciés des industriels, ont paru dans diverses revues spécialisées, ce qui lui permet d'être nommé chef de travaux à la Faculté en 1943.

Avec Maurice CARRIÈRE disparaît un des espoirs de la science française dans le domaine des corps gras. Par une lon-

gue pratique du laboratoire et la fréquentation des industriels des matières grasses, il savait quels étaient les problèmes d'importance immédiate et leur ordre d'urgence ; il avait le sens de l'application à l'industrie et de la réalisation sur le plan économique.

Esprit cultivé, épris de musique et de littérature, doué de la finesse d'esprit et de l'aménité provençales, élevé dans le culte des valeurs morales et intellectuelles, Maurice CARRIÈRE était un vrai chef de travaux : dans la Faculté, il avait su, dès ses années d'assistant, s'attacher les élèves comme de jeunes camarades, guider leur travail, les encourager dans leurs enthousiasmes, réveiller ceux qui avaient tendance à relâcher leur effort.

Homme de cœur et homme d'action, Maurice CARRIÈRE avait été sensible aux revers de 1940. Il était de ceux qui n'avaient pas accepté la défaite comme inéluctable ; qui, dès les premières heures, avaient organisé la résistance en silence et son action là encore s'était étendue à ses élèves.

Au matin même de son accident, il disait sa joie d'être revenu dans le Laboratoire où il avait commencé sa vie d'étudiant, — et son espérance de faire avec ses élèves « de bonne besogne », aidé en cela par une compagne compréhensive.

La fatalité n'a pas voulu qu'il entrât plus avant dans la terre promise entrevue, mais son souvenir restera comme un exemple pour son fils, pour ses élèves et aussi pour ses jeunes successeurs.

L. MARGAILLAN.

Maurice CARRIÈRE

LE SOUFFLAGE DES HUILES

OXYDATION

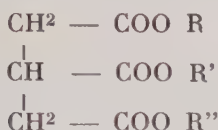
ET

POLYMÉRISATION



GÉNÉRALITÉS

Les huiles sont constituées par des glycérides résultant de l'estérification de la glycérine par des acides gras. Les glycérides répondent à la formule générale :



où R, R', R'' sont des radicaux d'acides gras pouvant être identiques ou différents.

Constituants des corps gras.

Les acides gras que l'on rencontre le plus souvent dans les huiles végétales peuvent être divisés en deux catégories :

Les acides saturés, tous à chaîne linéaire :

acide stéarique en C¹⁸,

acide palmitique en C¹⁶,

acide myristique en C¹⁴

acide laurique en C¹².

Les acides non saturés, dont le plus répandu est l'acide oléique, acide monoéthylénique en C¹⁸ avec une double liaison en 9-10 ; on rencontre également :

l'acide linoléique acide diéthylénique en C¹⁸,

l'acide linolénique acide triéthylénique en C¹⁸,

l'acide éléostéarique acide triéthylénique à doubles liaisons conjuguées également en C¹⁸,

et enfin plus rarement l'acide érucique acide monoéthylénique en C²².

Les différents acides que nous venons de citer sont les plus importants dans le règne végétal.

Indices des corps gras.

Pour étudier les Corps Gras la Chimie met à notre disposition une série de déterminations chimiques et physiques parmi lesquelles nous citerons :

- l'indice d'iode,
- l'indice de saponification,
- l'indice d'acide,
- les indices d'acétyle et d'hydroxyle,
- l'indice d'hexabromure,
- l'indice d'iode rhodanométrique,
- l'indice de diène
- la densité,
- l'indice de réfraction.

L'indice d'iode mesure l'aptitude des huiles à fixer les halogènes, il donne ainsi une idée du degré d'insaturation des acides gras constitutifs de la matière analysée.

L'indice d'iode est le nombre de grammes d'iode que peuvent fixer 100 grammes de corps gras pour saturer leurs doubles liaisons.

L'indice de saponification donne le nombre de milligrammes de potasse nécessaires pour saponifier 1 g. de corps gras.

L'indice d'acide est le nombre de milligrammes de potasse nécessaires à la neutralisation des acides gras libres existant dans un gramme du corps gras étudié. On représente souvent l'acidité libre d'une huile en acidité oléique qui est le nombre de grammes d'acide oléique pour 100 grammes de corps gras.

Les indices d'acétyle et d'hydroxyle mettent en évidence la présence d'acides hydroxylés. Nous verrons par la suite qu'ils jouent un certain rôle dans l'étude de l'oxydation des huiles.

L'indice d'acétyle d'un corps gras exprime le nombre de milligrammes de potasse nécessaires pour neutraliser l'acide acétique libéré dans la saponification de 1 g. du produit obtenu par acétylation de l'huile.

L'indice d'hydroxyle représente le nombre de milligrammes de potasse nécessaires pour neutraliser l'acide acétique libéré dans la saponification du produit acétylé obtenu à partir de 1 g. d'huile initiale.

L'indice d'hexabromures est le poids d'acides gras bromés, insolubles dans l'éther oxyde d'éthyle à zéro degré centigrade, obtenu à partir de 100 grammes de matière grasse neutre.

L'indice d'iode rhodanométrique souvent appelé indice de sulfocyanogène est la quantité de sulfocyanogène (exprimée en iode) fixée sur 100 grammes de matières grasses.

L'indice de diène est la quantité d'acide maléique exprimée en quantité équivalente d'iode, fixée par 100 grammes de graisse.

La détermination de ces différents indices, permet, non seulement de caractériser une matière grasse, mais encore dans la plupart des cas, de calculer la proportion des divers constituants.

Classification des huiles.

Les résultats obtenus par la détermination de l'indice d'iode ont une grande importance, car ils permettent l'élaboration d'une classification des matières grasses.

D'après Lewkowitsch, la classification pourrait être représentée de la façon suivante :

huiles siccatives à indice d'iode élevé, supérieur à 150, (huiles de lin, de bois, de pavot),,

huiles demi-siccatives à indice d'iode compris entre 100 et 150 (huiles de coton, soja, tournesol),

huiles non siccatives à indice d'iode compris entre 70 et 100 (huiles d'arachides, colza, olive),

huiles concrètes à indice d'iode inférieur à 70 (beurre de cacao, suif).

Il est évident que cette classification prête à des critiques car les huiles de poissons, par exemple, qui ont souvent des indices d'iode élevés ne sont pas toujours siccatives. Aussi a-t-on précisé la définition d'huile siccative par de nouveaux critères. Il est plus exact de les caractériser par une teneur notable en acide linoléique, c'est-à-dire par un fort indice d'hexabromures qui est, comme nous l'avons vu précédemment, la quantité d'acide hexabromostéarique, provenant des acides linoléiques, obtenue à partir de 100 grammes de matières grasses.

Les huiles de bois échappent à cette dernière définition car leur principal constituant est l'acide éléostéarique qui ne donne pas de dérivés bromés insolubles dans l'éther oxyde d'éthyle ; mais par contre les huiles de bois ont un indice de diène élevé.

On pourra donc définir, à priori, une huile siccative par les caractéristiques suivantes : indice d'iode élevé supérieur à 150, indice d'hexabromures ou indice de diène notables.

Epaississement des huiles par oxydation.

Les huiles siccatives ont la propriété lorsqu'on les expose en couches minces à l'air, d'absorber l'oxygène, s'épaissir et donner finalement une pellicule mince élastique et résistante. Ce phénomène connu sous le nom de « dessiccation » est une oxydation.

On peut provoquer cette oxydation par insufflation d'air, ce procédé appelé « soufflage » est connu depuis bien longtemps puisque déjà de Saussure en 1818 avait étudié l'oxydation de l'huile de noix.

L'oxydation par soufflage se fait généralement à une température de 60° à 130° environ. On obtient ainsi des produits visqueux dont les applications industrielles sont nombreuses.

On peut en principe oxyder toute graisse renfermant des glycérides non saturés, mais grâce à sa teneur élevée en acide linoléique, l'huile de lin a toujours tenu une place prépondérante dans l'étude de l'oxydation des huiles. En 1860 F. Walton (1) prenait un brevet sur les préparations et l'emploi de l'huile de lin oxydée. Depuis, de nombreux travaux ont été effectués sur différentes huiles.

Nous citerons tout d'abord les importants travaux de Lewkowitch (2).

On a étudié le soufflage de l'huile de colza (3), de lin (4), de perilla (5) ;

et parmi les huiles demi-siccatives des huiles de soja (6), de coton (7), de pépins de raisins (8), de bereff (9).

Les huiles non siccatives se laissent également épaissir : l'huile d'olive (10), l'huile de ricin (11).

Enfin, les huiles de poissons, telles que celles de sardine, de menhaden, de hareng, subissent également une oxydation rapide par soufflage avec l'air (12).

Les huiles siccatives peuvent être également épaissies par action de la chaleur seule et à l'abri de l'air. Il s'agit d'une polymérisation mais ce phénomène, bien que ressemblant assez étroitement à celui de l'oxydation, en diffère nettement comme nous le verrons par la suite.

L'explication du mécanisme de ces réactions d'oxydation et de polymérisation n'est pas encore entièrement au point et présente bien des avis contradictoires. La seule chose dont on soit certain c'est que les doubles liaisons sont à la base de toutes les réactions qui se produisent.

Propriétés des huiles soufflées.

Au cours du soufflage des huiles, les phénomènes d'oxydation et de polymérisation, sont accompagnés de dédoublement. Parmi les corps se présentant en petite quantité il faut signaler des acides gras inférieurs ⁽¹³⁾, des aldéhydes, de l'acroléine ⁽¹⁴⁾.

La plupart des indices sont dès lors fortement altérés. C'est ainsi que l'indice d'hexabromures, l'indice d'iode diminuent, d'abord rapidement et ensuite plus lentement, (O. HEHNER et C.-A. MITCHELL ⁽¹⁵⁾ n'ont trouvé pour l'huile de lin soufflée que peu ou pas d'hexabromures), tandis que la densité et la viscosité augmentent.

La présence des acides hydroxylés ou acides oxydés formés par oxydation des acides gras non saturés est très caractéristique pour les huiles soufflées. Les acides oxydés se distinguent des acides gras normaux par leur insolubilité dans l'éther de pétrole.

La présence des acides oxydés augmente l'indice d'hydroxyle. L'indice de réfraction est augmenté par suite de l'entrée des groupes hydroxyles dans la molécule.

Les indices de peroxydes et de carbonyles ⁽¹⁶⁾ prennent des valeurs élevées.

Par suite de la rupture des doubles liaisons par oxydation il se produit une augmentation de l'acidité et en particulier de l'acidité volatile, donc de l'indice de Reichert-Meißl.

Constitution des glycérides et de leurs acides gras.

Il nous a paru nécessaire de donner quelques idées sur les théories modernes de la constitution des glycérides et de leurs acides gras.

Les huiles siccatives sont constituées par des triglycérides d'acides gras non saturés. D'après A.-V. BLOM ⁽¹⁷⁾ une molécule de triglycéride dans l'espace serait constituée de la façon suivante :

L'axe glycérique comprend 3 atomes de carbone espacés de $1,55 \text{ \AA}$ ⁽¹⁾, la longueur totale de l'axe serait $3,1 \text{ \AA}$. Les valences libres des trois atomes de carbone se trouvent placées dans trois plans parallèles entre eux et sont librement mobiles autour de l'axe. A chaque valence est lié un reste d'acide gras non saturé. La disposition la plus vraisemblable, vu cette possibilité de rotation, est la disposition symétrique dans l'espace.

Dans le cas des acides gras les chaînes se composent de 18 atomes de carbone disposés en dent de scie à base de groupes méthyléniques reliés entre eux d'une façon homéopolaire. La longueur de la chaîne est de $24 \text{ \AA}$ environ. La distance séparant deux groupes méthyléniques est de $1,56 \text{ \AA}$, l'angle formé par les droites réunissant deux atomes de carbone successif est de $109^{\circ}28'$ (fig. 1). Lorsqu'on est en présence d'une double liaison, la distance entre deux atomes de carbone est réduite à $1,3 \text{ \AA}$ ce qui amène une variation dans l'angle des valences autour de cette liaison (fig. 2).



Figure 1



Figure 2

Pour chaque chaîne d'acide gras A.-V. Blom distingue trois parties :

1° *Partie inactive*, constituée par le groupe saturé $(CH_2)^7 - COO -$ qui se trouve auprès de l'axe glycérique.

Il possède une longueur de $8,4 \text{ \AA}$.

2° *Partie active*, constituée par les atomes de carbone reliés par les doubles liaisons, la réactivité de la molécule est déterminée par cette partie de chaîne. La longueur suivant la nature de l'huile est de $3,6$ à $10,8 \text{ \AA}$.

(1) $\text{\AA} = 1 \text{ Angstrom} = 10^{-8} \text{ cm}$

3° Une fin de chaîne : qui comprend de 1 à 7 atomes de carbone en liaison simple, possédant une longueur de 1,2 à 8,4 Å, suivant la nature de huile.

D'après A-V. Blom, une molécule de triglycéride sera représentée de la façon suivante (fig. 3) :

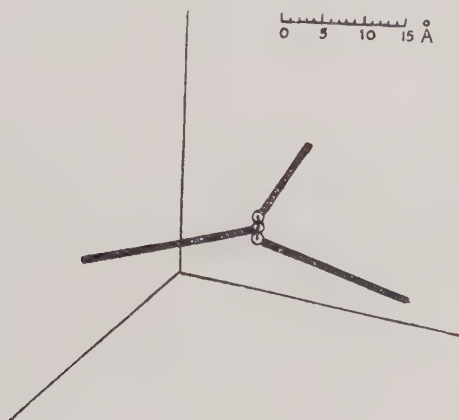


Figure 3

On peut les représenter schématiquement (fig 4) :

Schéma dans lequel G est l'axe glycérolique, x, y, z des chaînes d'acides gras.

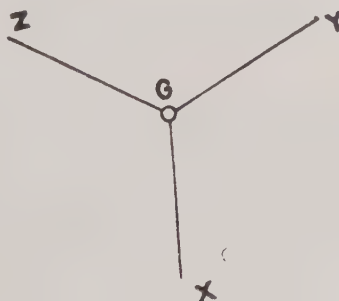


Figure 4

On pourra représenter les molécules d'acides gras comme suit :

	<u>Partie active</u>	<u>Partie inactive</u>
(1) Acide oléique	$\text{CH}^3 - (\text{CH}^2)^6 - \text{CH}^2 - \text{CH} = \text{CH} -$	$(\text{CH}^2)^7 \text{COO H.}$
(2) Acide linoléique	$\text{CH}^3 - (\text{CH}^2)^3 - (\text{CH}^2 - \text{CH} = \text{CH})^2 -$	$(\text{CH}^2)^7 \text{COO H.}$
(3) Acide linoléique . . .	$\text{CH}^3 - (\text{CH}^2 - \text{CH} = \text{CH})^3 -$	$(\text{CH}^2)^7 \text{COO H.}$
(4) Acide élaéostéarique .	$\text{CH}^3 - (\text{CH}^2)^3 - (\text{CH} = \text{CH})^3 -$	$(\text{CH}^2)^7 \text{COO H.}$

Dans les acides (1), (2) et (3) les doubles liaisons sont isolées, dans (4) les doubles liaisons sont conjuguées.

On peut diviser les huiles en deux types principaux :

— Les huiles dont les acides gras ont la disposition conjuguée non saturée.

— Les huiles dont les acides gras ont la disposition isolée non saturée.

Au premier groupe appartiennent les huiles de bois et d'oïtica.

Au deuxième groupe, l'huile de lin, l'huile de soja.

Ces considérations nous serviront plus tard pour expliquer la polymérisation des huiles.

BUT DE NOTRE ETUDE

Les huiles soufflées ont pris ces dernières années une certaine importance, grâce aux nombreuses applications industrielles, d'ailleurs toutes empiriques, dont elles font l'objet. Nous avons estimé qu'une étude scientifique de la question était nécessaire.

Nous avons divisé cette étude en trois parties :

1° Résumé du traitement d'oxydation et de polymérisation des huiles. Exposé de la technique du soufflage dans l'industrie. Applications industrielles des huiles soufflées.

2° Recherches expérimentales sur les huiles soufflées : détermination des poids moléculaires par cryométrie, des indices d'iode, de diène, de sulfocyanogène et indice de fixation de brome.

3° Etude du soufflage de quelques huiles végétales appartenant à des catégories différentes : huiles de lin, de bois, de soja, de colza et d'arachide.

Nous n'avons pas abordé l'étude des catalyseurs d'oxydation dans le soufflage des huiles. Ce sujet, très vaste par lui-même, devait faire l'objet d'une étude particulière. Nous nous sommes efforcés en revanche d'analyser le mécanisme d'oxydation des huiles par soufflage.

PREMIÈRE PARTIE

PHÉNOMÈNES CHIMIQUES
DURANT L'OXYDATION DES HUILES

POLYMERISATION THERMIQUE
DES HUILES A L'ABRI DE L'AIR

TECHNIQUE DU SOUFFLAGE DES HUILES

UTILISATION DES HUILES SOUFFLÉES

CHAPITRE I

PHENOMENES CHIMIQUES AU COURS DE L'OXYDATION DES HUILES

C'est CHEVREUL qui, le premier, a constaté le rôle essentiel de l'oxygène dans l'épaississement des huiles (18).

Les premières recherches furent faites par CLOEZ en 1867. Cet auteur a remarqué que lorsqu'on chauffait de l'huile de lin elle s'épaississait, en même temps il y avait fixation d'oxygène et départ d'anhydride carbonique.

Parmi les recherches déjà anciennes on peut citer THOMSON et BALLANTYNE (19), SHERMAN et FALK (20), LIDOF et FOKIN (21), ainsi que THOMS et FENDLER (22). Ces divers auteurs ont constaté dans les huiles oxydées une augmentation de densité et une diminution de l'indice d'iode. On a constaté ensuite qu'une augmentation de la température activait l'oxydation, et qu'en outre, l'oxydation des huiles pouvait entraîner la formation de certaines matières volatiles.

De nombreux chimistes se sont préoccupés d'étudier la composition des acides oxydés, des substances volatiles, et surtout d'élucider le processus chimique de l'oxydation. Les premiers travaux relatifs à ces questions furent exécutés par MULDER (23), BORRIES (24), GENTHE (25). MULDER a étudié les acides oxydés de l'huile de lin. Il a isolé par saponification des acides oxydés incolores auxquels il a donné le nom d'acides linoxyniques blancs. Ces derniers fournissaient par chauffage des acides linoxyniques rouges. L'analyse de ces linoxynes a montré que le mécanisme de leur formation était une autoxydation.

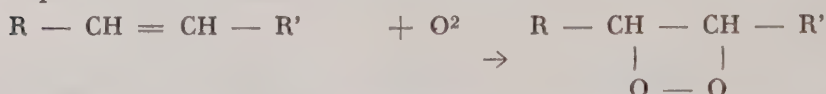
Si on suit l'oxydation d'une huile de lin par l'augmentation de poids en fonction du temps on observe une augmentation de poids qui atteint de 13 à 25 pour cent. On constate pendant l'oxydation l'existence d'une période d'induction durant laquelle l'absorption d'oxygène se fait lentement. S. COFFEY (26) a étudié

l'absorption véritable de l'oxygène en tenant compte de l'élimination des produits volatils. Il a montré que cette absorption était en moyenne de 28,5 pour cent du poids de l'huile.

Quel est le phénomène qui se produit lors de cette augmentation de poids ?

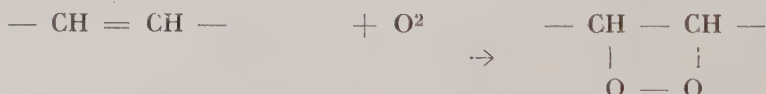
FORMATION DES PEROXYDES

ENGLER, au cours de recherches sur l'oxydation, a montré l'existence de composés formés par l'addition d'oxygène moléculaire sur les doubles liaisons. Les composés ainsi formés répondraient au schéma suivant :



On peut doser les peroxydes ainsi formés par la méthode de ENGLER et WILD (27) basée sur l'oxydation de l'iodure de potassium avec libération d'iode.

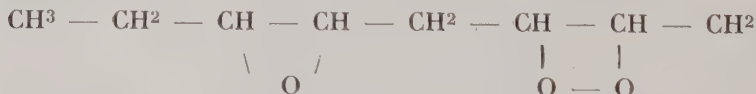
FAHRION (28), étudiant l'oxydation des huiles, suivait, d'une part, la variation de l'indice d'iode et d'autre part, l'absorption d'oxygène. La diminution de l'indice d'iode indiquait la disparition progressive des doubles liaisons. En établissant une relation entre les phénomènes d'autoxydation d'Engler et la dessiccation, FAHRION supposait qu'il se formait des peroxydes primaires suivant le schéma :



Ces peroxydes primaires étaient instables et subissaient une transposition moléculaire avec formation de cétoles.

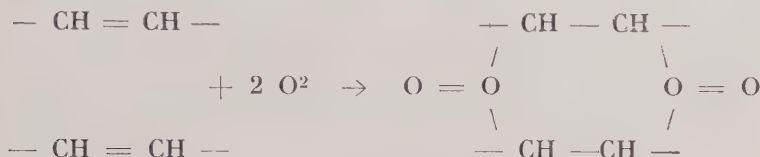


D'après ORLOFF (29) l'oxygène participerait à la formation d'oxydes simples et de peroxydes suivant le schéma :

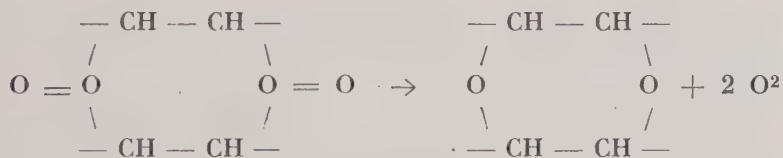


Il étudia certains produits et considéra la linoxylene solide et la linoxylene sirupeuse dont il donna les propriétés. Mais il n'y a aucune preuve qu'une substance monoxydique se forme à la température ordinaire.

MARCUSSON (30), puis EIBNER et MUNZERT (31) ont développé de nouvelles conceptions à la faveur de leurs recherches expérimentales. D'après MARCUSSON, la fixation d'oxygène ne se produit pas à l'intérieur d'une même molécule, mais entre deux molécules, et de telle manière que cette double molécule à pont oxygène forme tout d'abord un acide bimoléculaire :



De cette double molécule se détache la moitié de l'oxygène qui provoque alors l'oxydation des atomes d'hydrogène voisins attachés au carbone, en formant des groupements hydroxyles et en causant des dissociations en acides gras inférieurs, aldehydes, etc...

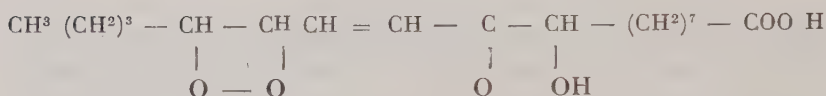
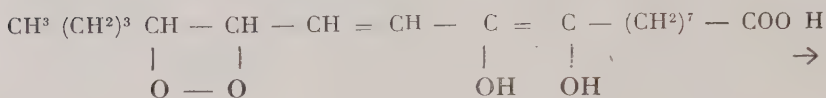
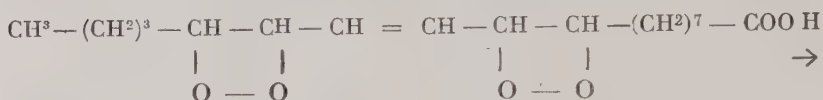
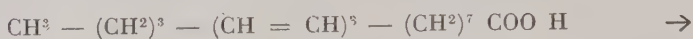


Les travaux importants d'ELLIS (32) confirment les résultats déjà trouvés par FAHRION. L'auteur a étudié avec précision la composition de la linoxène. La linoxène n'est pas un produit acide, elle renferme de 6 à 7 groupements hydroxyles ainsi que 6 groupements cétoniques. La composition de la linoxène serait celle d'un mélange contenant les glycérides de 2 molécules d'acide linoléique oxydé et d'une molécule d'acide linoléique oxydé.

D'après ELLIS il y aurait formation d'un tautomère de diénol oxycétone. résultats qui confirmeraient les vues de FAHRION.

MORREL et ses collaborateurs (33) ont trouvé des résultats analogues à la suite de leurs recherches sur l'oxydation de l'acide éléostérique. Les trois doubles liaisons de cet acide se comportent différemment vis-à-vis de l'oxygène : La double liaison la plus éloignée du carboxyle donne un vrai peroxyde, celle voisine du carboxyle forme des produits de transformation tautomères par l'intermédiaire d'un peroxyde instable. La dou-

ble liaison moyenne par contre, n'est pas attaquée par l'oxygène (ceci est mis en évidence par la synthèse de diène).

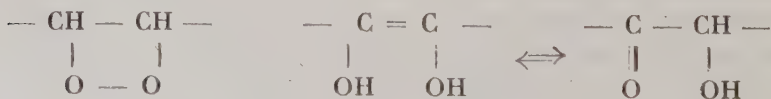


L'oxyne méthylée présente une valeur normale de l'indice d'iode. L'empêchement stérique qui limite l'activité de la double liaison médiane, demande encore une interprétation, et dans toutes les conceptions de structure que l'on pourra admettre, ces différences de propriétés des 3 doubles liaisons devront être prises en considération. Il est possible, d'après A. V. BLOM (34) que l'angle entre les doubles liaisons et les simples liaisons successives soit dans les huiles, différent de 120° angle trouvé pour le caoutchouc et que cet angle soit modifié pour les trois doubles liaisons conjuguées.

W. FRANKE et D. JERCKEL (35), d'après les résultats de leurs expériences sur les acides ricinoléiques, linoléiques et linoléniques, ont montré que la réaction d'oxydation se faisait en deux phases :

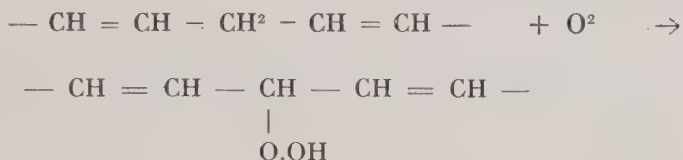
1°) Fixation de l'oxygène sur une première double liaison en donnant naissance à un peroxyde relativement stable.

2°) Fixation de l'oxygène sur une autre double liaison avec formation d'un peroxyde complexe très instable qui se transformerait presque aussitôt. Cette réaction se passe probablement d'après le schéma d'ELLIS :



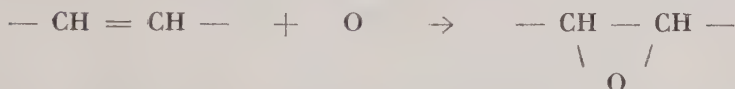
L'action de l'oxygène sur la troisième double liaison dans le cas de l'acide linoléique, n'est pas marquée d'une façon très nette. En tout cas elle semble très lente, comme dans le cas de l'acide oléique ; observation en accord avec un travail de WARBURG (36).

Pour d'autres auteurs, la réaction d'oxydation aurait lieu sur les atomes d'hydrogène liés à un carbone et activés par une double liaison voisine. La molécule d'oxygène peut alors, selon RICHE (37) être enrobée avec formation d'un hydroperoxyde ; avec l'acide linoléique on doit considérer la réaction de la façon suivante :



Le reste peroxyde peut alors agir sur la double liaison voisine, la scinder et donner finalement naissance à des produits de décomposition. Cette façon de voir paraît peu vraisemblable, car elle n'explique pas la décroissance de l'indice d'iode au cours de l'oxydation des huiles.

D'après FOKIN (38) et SZENT GYORGYI (39), l'oxydation se ferait par fixation de l'oxygène sur les doubles liaisons en donnant naissance à des oxydes d'éthylène :



Cette dernière théorie semble peu probable, au moins pour l'oxydation de la phase primaire.

De ces diverses théories, il semble que la théorie de FAHRION, confirmée par plusieurs auteurs, soit la plus vraisemblable.

EVOLUTION DES PEROXYDES

La formation des peroxydes étant démontrée d'une façon à peu près certaine, on peut se demander comment vont se comporter ces peroxydes. Vont-ils se polymériser comme tels ou se transformer en sous-oxydes suivant le schéma :



dans laquelle AO^2 est le peroxyde. Ces nouveaux oxydes se polymérisent-ils à leur tour. Ou y a-t-il décomposition de ces sous-oxydes avec formation de produits aldéhydiques polymérisables ?

A — RUPTURE DES PEROXYDES : Tout d'abord, on peut expliquer par la rupture des peroxydes la formation des composés volatils au cours de l'oxydation.

On a identifié l'eau et l'anhydride carbonique (40), l'oxyde de carbone (41), des aldéhydes (42), l'acroléine (43), l'acide formique (44), l'acide acétique (45), l'acide butyrique (46) et l'eau oxygénée (47).

D'après S. COFFEY (26) le premier stade de l'oxydation de l'acide linoléique conduit à la formation de peroxydes par fixation d'une molécule d'oxygène sur chacune des doubles liaisons :

Les peroxydes sont à leur tour oxydés par 3 nouveaux atomes d'oxygène avec formation de nouveaux produits d'oxydation et en particulier de gaz carbonique et d'acide acétique.

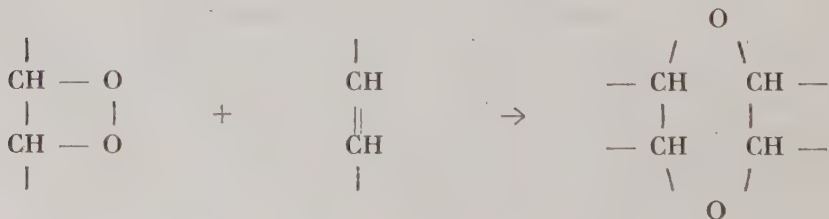
La formation de l'eau oxygénée est une preuve de l'existence de la fonction peroxyde dans les huiles oxydées, elle fut attribuée par JORISSEN à l'action de l'eau sur les peroxydes (48) :



La formation de ces produits volatils ne se produit cependant qu'en faible proportion.

B — POLYMERISATION APRES OXYDATION. — Les phénomènes de polymérisation peuvent être interprétés grâce à l'existence des peroxydes. Différentes hypothèses ont été formulées à ce sujet ; nous ne rappellerons que les plus importantes.

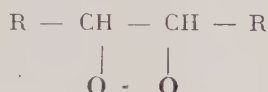
La polymérisation, d'après MARCUSSE pourrât se faire de la façon suivante :



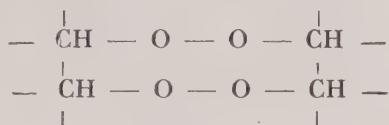
Le produit final de cette réaction contient un noyau dioxane 1,4 qui cependant n'a jamais été identifié dans les films d'huile de lin.

J. S. LONG et D. H. CHATAWAY (49), prévoient deux sortes de réactions possibles :

a) Les molécules sont liées par des forces secondaires et donnent lieu au schéma suivant :



b) Ou bien elles sont accouplées par les peroxydes primaires et donnent des cycles du type :



En 1925, EIBNER (50) a émis une hypothèse sur l'oxydation et la polymérisation des huiles au cours de leur dessiccation. Il a pris comme exemple un glycéride saturé par deux molécules d'acide linoléique et une molécule d'acide linoléique. Il obtint ainsi les 3 schémas suivants :

1) *Polymérisation avec formation de cycles en C⁴ :*

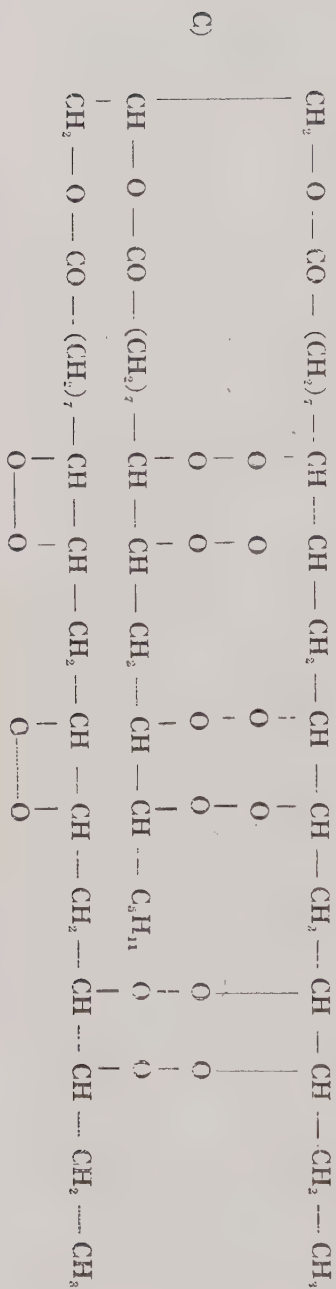
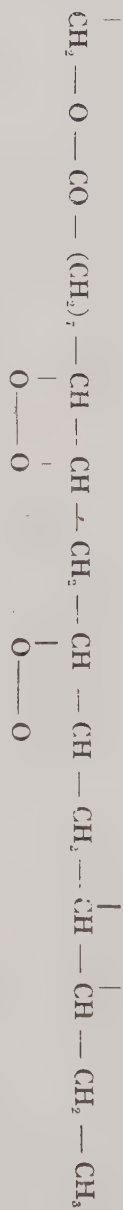
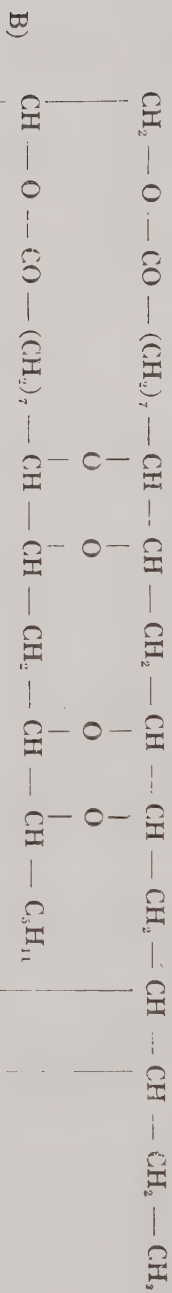
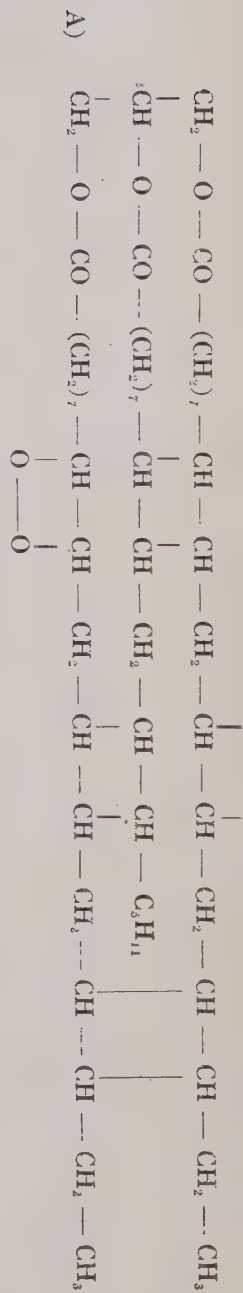
Formule A.

2) *Polymérisation obtenue en supposant que les doubles liaisons s'associent avec un peroxyde voisin :*

Formule B.

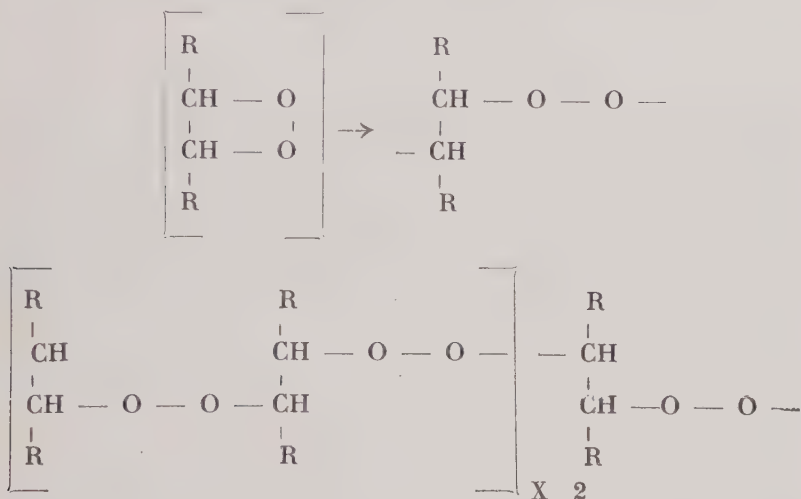
3) *Polymérisation en supposant que les peroxydes se lient entre eux :*

Formule C.



De telles structures s'obtenant par polymérisation intramoléculaire n'expliquent pas les propriétés colloïdales des films et ne tiennent pas compte de l'augmentation de viscosité au cours de l'oxydation. De plus, ainsi qu'e nous v'ous l'avons expliqué précédemment, il est assez improbable que la molécule de triglycéride ait une structure plane.

ELM (51) et STAUDINGER (52) pensent à la possibilité d'une réaction de polymérisation d'après le schéma :



Ce dernier mode de polymérisation nous semble le plus probable, d'une part il tient compte de la formation des peroxydes, d'autre part, il met en évidence la polymérisation intermoléculaire.

Pour d'autres auteurs enfin, la polymérisation se ferait grâce à une migration des doubles liaisons isolées des acides linoléique et linoléique en position conjuguée. Ceci expliquerait pourquoi l'indice d'iode décroît alors que l'indice de réfraction croît.

Cette façon de voir paraît plus applicable au cas des huiles polymérisées thermiquement à l'abri de l'air sujet que nous exposerons dans le chapitre II, mais ne nous semble pas s'appliquer à la polymérisation par oxydation.

Ce bref résumé de la chimie de l'oxydation des huiles montre que malgré le nombre considérable de travaux concernant l'oxydation, cette question n'est pas encore entièrement résolue et demande encore de nouvelles expériences.

En 1921, P. SLANSKY (53) a essayé d'interpréter tout autrement les transformations que subissent les huiles pendant la dessiccation. Il a eu l'idée de chercher des explications dans la chimie colloïdale.

D'après lui, la solidification proprement dite du film reposerait sur un phénomène de gélatinisation. Dans une première phase, l'oxygène se fixerait sur les doubles liaisons, d'où il résulterait la formation de nouveaux composés, ces derniers insolubles, dans le milieu ambiant, formeraient des sols colloïdaux qui coaguleraient rapidement en se transformant en un gel.

SLANSKY en déduisait que dans le processus de dessiccation les transformations chimiques étaient d'une importance primordiale tandis que les phénomènes colloïdaux jouaient un rôle secondaire.

On a donc cherché à faire ressortir le rôle que pouvaient jouer les phénomènes colloïdaux, et il semble que certains auteurs (54) soient allés trop loin dans cette voie, semblant vouloir expliquer le phénomène de séchage des huiles d'un point de vue uniquement colloïdal.

AUER néglige les faits de structure et d'autoxydation pour ne voir que le fait colloïdal. Il considère les huiles comme des « isocolloïdes ». La dessiccation serait ainsi un phénomène homogène préparé par la nature du dispersoïde de l'huile.

Généralisant ces phénomènes AUER prétend que dans le processus de dessiccation des huiles, il n'y a pas de transformations chimiques mais seulement des transformations colloïdales.

D'après lui, l'huile de lin est un sol qui, comme tous les sols est constitué par un solvant et par un corps étranger dispersé dans ce solvant.

EIBNER (55) a essayé de réunir les deux théories : la théorie chimique et la théorie colloïdale, et soutient en plusieurs points les théories de SLANSKY.

La dessiccation serait donc un phénomène chimique, suivi d'un processus colloïdal, celui-ci étant rendu possible par la transformation chimique et donnant naissance à la pellicule. EIBNER montre également toute la différence de la marche de la dessiccation et des propriétés du film une fois formé, qui existent entre l'huile de pavot et l'huile de lin.

Nous ne saurions nous étendre sur ce sujet qui nous a peut-être éloignés de notre étude, mais dont l'intérêt n'est pas négligeable et qui méritait d'être signalé.

CHAPITRE II

POLYMERISATION THERMIQUE DES HUILES A L'ABRI DE L'AIR

L'hypothèse que l'épaississement de l'huile de lin chauffée à 270°-300° en l'absence d'air (atmosphère de gaz inerte ou sous vide) est dû à une polymérisation, a tout d'abord été exprimée par FAHRION (56). Elle était appuyée sur l'abaissement de l'indice d'iode au cours du chauffage. Dans cette théorie, les doubles liaisons des acides linoléique et linolénique se raccordaient les unes aux autres, de manière à donner naissance à des noyaux tétraméthyléniques.



H. A. SALWAY (57) a suggéré que la condensation qui se produit pendant le chauffage était due à deux causes :

1°) Des acides mis en liberté se condensent avec les liaisons non saturées de l'huile.

2°) Les groupes hydroxyles de la glycérine ainsi libérés permettent la formation d'un polyglycérol.

Le premier phénomène peut être mis en évidence par la diminution de l'indice d'iode, mais SALWAY lui-même n'est pas très sûr du second car on devrait trouver un diglycéride dans les produits de décomposition et l'auteur prétend n'avoir jamais pu le mettre en évidence, il n'a isolé que la glycérine monomère.

H. KURZ (58) rapporte l'augmentation de la grandeur moléculaire qui se produit dans la formation des standolies à une réaction de condensation. La condensation doit se produire par libération d'acides gras entre deux molécules de triglycérides. Cette réaction a lieu entre les groupements méthyléniques séparant les doubles liaisons dans les acides linoléique et linolénique avec un des radicaux de l'autre molécule de triglycéride.

Plusieurs auteurs ont réfuté cette théorie. Cette interprétation permettrait d'expliquer l'accroissement de l'indice d'acide des standolies, mais permettrait aussi de prévoir que l'augmentation de viscosité de l'huile de bois de chine ne doit pas se produire plus rapidement que l'accroissement de viscosité de l'huile de lin. Or l'huile de bois dont le principal constituant est l'acide éléostéarique lequel ne possède pas de groupes méthyléniques activés par deux doubles liaisons voisines se polymérise à une température inférieure et plus rapidement que l'huile de lin.

On peut cependant admettre que la production d'acides gras libres au cours de la formation des standolies n'est qu'une réaction secondaire et qu'elle peut être facilement interprétée par un mode de décomposition des esters des acides gras à chaud, mode de décomposition qui avait été décrit par KRAFFT (59).

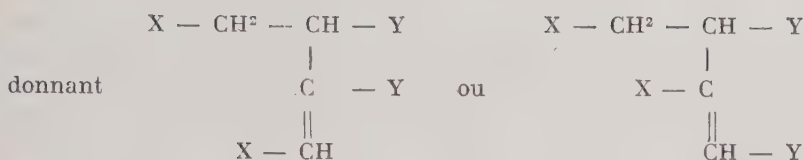
EIBNER (60) a effectué avec ses élèves des séries de recherches qui ont amené les auteurs à une interprétation des phénomènes de polymérisation.

Au cours du chauffage des huiles siccatives, il se produit : dans la première phases des noyaux tétraogonaux, qui arrivent à relier deux résidus d'acides gras ; dans une deuxième phase, les deux autres doubles liaisons des mêmes acides déjà unis par un noyau tétraogonal, peuvent se saturer réciproquement. Pour les deux molécules d'acide linoléinique cela peut conduire à un noyau hexagonal auquel sont rattachés latéralement deux noyaux tétraogonaux.

Ces divers résultats expliquent assez bien la polymérisation de l'acide linoléinique et sembleraient donner une interprétation des phénomènes de polymérisation.

En soumettant à une révision les vues courantes sur les mécanismes de la polymérisation par la chaleur R. S. MORREL (61) offre une suggestion nouvelle sur la formation des dimérides. Cette explication évite les difficultés inhérentes à la conception de chaînes formées de 4 ou même 6 atomes de carbone. D'après cet auteur un réarrangement d'un cycle cyclobutanique instable pourrait se produire de la manière suivante :





D'après E. ROSSMAN (62) au contraire, l'accroissement de viscosité est dû à des phénomènes mécaniques plutôt qu'à une cause chimique. Il suppose que si les premiers stades de la formation d'une standolie impliquent un changement chimique comportant la formation de molécules cycliques par polymérisation interne d'une molécule de triglycéride, le phénomène d'épaississement qui suit est provoqué par des intrications moléculaires de nature dynamique.

Polymérisation par la synthèse diénique :

De nouvelles théories de la polymérisation thermique ont été élaborées après que la constitution de l'acide éléostéarique ait été établie définitivement (63).

La polymérisation de l'huile de bois se produit déjà à 200° avec une vitesse notable et ceci contrairement à l'huile de lin qui ne commence à s'épaissir que vers 300°. L'épaississement pour l'huile de lin est lent et ne se produit qu'après une période d'induction.

Les travaux se sont surtout portés sur la chimie de la polymérisation et la formation des standolies de l'huile de bois.

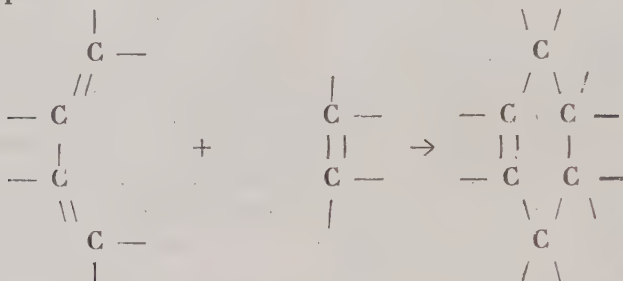
Comme nous l'avons vu précédemment, les constituants de l'huile de bois sont formés en majeure partie d'acide éléostéarique, acide à doubles liaisons conjuguées.

Comment pourra-t-on, en tenant compte de ce fait, expliquer la polymérisation de l'huile de bois par les doubles liaisons ?

On constate en chimie organique la faculté de polymérisation de substances renfermant des doubles liaisons conjuguées. Nous citerons par exemple la polymérisation de l'isoprène, fondement de l'industrie du caoutchouc qui peut donner naissance à du dipentène ou du diprène.

Il est assez évident que sous l'influence de ces observations on ait cherché à interpréter de la même façon la polymérisation des huiles. On doit l'expliquer suivant A. KAPPELMEIN (64) comme une synthèse de diène dans le sens de DIELS et H. ALDER (65).

Les composés diéniques à doubles liaisons conjuguées, sont susceptibles de réagir avec les composés monoéthyléniques dont la double liaison se trouve activée par le voisinage de groupements spéciaux. Il en résulte une cyclisation à noyau cyclohexénique.

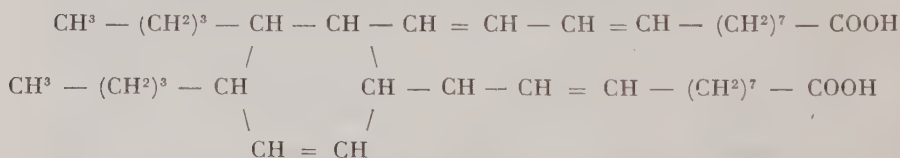


Système conjugué + double liaison activée = Noyau cyclohexénique

L'activation de la liaison éthylénique peut être provoquée par le voisinage d'une double ou d'une triple liaison, ou d'un groupement carbonyle. Nous pouvons laisser de côté le cas des liaisons acétyléniques activées, elles n'ont aucune importance dans la standolisation.

L'acide éléostéarique peut jouer un double rôle dans la synthèse des diènes, il peut agir aussi bien comme composant diénique que comme composé à double liaison activée.

La polymérisation de l'acide éléostéarique et de son glycéride, se présenterait en première phase de la façon suivante :



La molécule du haut fournit la double liaison activée, celle du bas le système conjugué. De tels dérivés à noyau cyclohexénique se forment vraisemblablement sous différents aspects isomères.

Ces considérations s'appliquent très bien au cas de l'huile de bois de Chine.

On peut maintenant se demander quels sont les processus chimiques qui jouent lors de la polymérisation et de la formation des standolies pour les huiles de lin et de périIIa.

Les constituants principaux de ces huiles sont les acides linoléique et linoléique, comme ces acides ne possèdent que

des doubles liaisons isolées ils ne peuvent avoir le même mode de polymérisation que l'acide éléostéarique.

R.-S. MORREL (66) avait déjà émis une hypothèse de la possibilité pour ces huiles d'une migration des doubles liaisons précédant la polymérisation.

J. SCHEIBER (67) a poussé plus avant cette idée et a fondé l'opinion de la formation de systèmes conjugués sur des déterminations d'Indices.

Entre-temps, d'autres auteurs ont apporté des contributions favorables à la possibilité de transposition des acides linoléique et linolénique en acides à doubles liaisons conjuguées au cours de la formation des standolies.

H. WOLFF et J. RABINOWICZ (68) ont réussi à isoler comme produit intermédiaire de la standolisation de l'huile de lin, un acide linoléique contenant deux doubles liaisons conjuguées et en ont effectué une étude plus approfondie.

TH. MOORE (69) en chauffant pendant longtemps les acides gras de l'huile de lin avec de la potasse alcoolique, a obtenu un nouvel acide gras de point de fusion 75° qui serait un isomère de l'acide linolénique et qui a toutes les propriétés de l'acide éléostéarique.

K. MEINEL (70) a donné un autre exemple qui milite en faveur de la formation de systèmes à doubles liaisons conjuguées dans la standolisation de l'huile de lin.

Meinel part du fait qu'une solution de brome dans l'alcool méthylique réagit d'une manière très différente avec les composés à doubles liaisons conjuguées, et ceux pour lesquels les doubles liaisons sont isolées.

Il a pu établir un nouvel indice des corps gras. L'indice de fixation de brome. Cet indice est le rapport de la quantité de brome fixé par addition à la quantité de brome réagissant dans les conditions expérimentales indiquées.

La valeur de cet indice pour l'huile de lin est d'environ 85, alors que les huiles de bois donnent des valeurs variant de 38 à 57.

Les indices de fixation de brome de l'huile de lin s'abaissent d'une manière constante de 85 à 55 pendant la formation des standolies, et ceci prouve que les transpositions moléculaires s'accompagnent de la formation de doubles liaisons conjuguées.

Cependant H.-P. KAUFMAN (71) a montré que l'huile de lin, au cours de la standolisation, avait un indice de diène qui passait de 3,5 à 1,7 et c'est un fait qui montrerait bien qu'il n'y a pas eu production de dérivés stables à doubles liaisons conjuguées, résultat qui infirme ceux trouvés par H. WOLFF et J. RABINOWICZ. Kaufman pense que le faible indice de diène trouvé sur l'huile de lin polymérisée n'exclut pas la formation de dérivés labiles à doubles liaisons conjuguées, qui ne seraient que des produits intermédiaires de la standolisation.

Ainsi le problème des standolies n'est certainement pas encore entièrement résolu et donne toujours lieu à des recherches et des hypothèses plus ou moins vraisemblables. Mais pour le moment la standolisation par formations intermédiaires de doubles liaisons conjuguées nous paraît la plus probable.

CHAPITRE III

TECHNIQUE DU SOUFFLAGE DES HUILES

Procédés de préparation des huiles oxydées.

Divers procédés sont utilisés pour préparer les huiles oxydées :

a) On peut exposer en couche mince l'huile à l'action de l'air. Ce procédé, encore appelé procédé de dessiccation, est long et conduit dans le cas de l'huile de lin à la formation d'une linoxylene qui trouve un emploi dans l'industrie du linoléum.

b) Nous citerons le procédé de TH.-J. KNOWLYS ⁽⁷²⁾ qui consiste à faire couler dans l'air, d'une certaine hauteur, une pluie d'huile de lin préalablement chauffée. L'huile arrivant au bas de l'appareil est ramenée en haut de l'appareil au moyen d'une pompe et le cycle recommence.

Ce procédé fut également utilisé par G. BURSTALL ⁽⁷³⁾ et par F. WALTON.

c) J.-E. et CH. S. BEDFORD ⁽⁷⁴⁾ ont effectué l'oxydation de l'huile par brassage. L'appareil se compose d'un tambour horizontal, en fer, d'environ 2 m. 25 de long et 1 mètre de diamètre, pouvant être chauffé par la vapeur. Le tambour est traversé de part en part par un axe actionné au moyen d'une courroie. Sur cet axe sont fixées des tiges ou pales brasseuses. Le tambour est rempli d'huile de lin jusqu'au niveau de l'arbre. Par entraînement de l'arbre, l'huile est vigoureusement battue et il en résulte un mélange intime avec l'air.

d) On peut enfin encore citer une méthode originale : l'oxydation de l'huile de lin dans l'eau. Déjà en 1908, N. BLAKERMANN ⁽⁷⁶⁾ avait oxydé l'huile de lin en la disposant sur une grande surface au contact de l'eau et en la brassant de temps en temps. L'opération durait de 6 à 8 jours. On utilise ce procédé d'oxydation pour oxyder les huiles siccatives, en pulvérisant

leurs émulsions en solution (77). F. FRANENBERGER et G. KNOFFLER (78) firent également une oxydation d'huile dans l'eau. L'eau peut présenter un avantage, car elle peut par lavage séparer du vernis les corps d'oxydation séparables, mais la linoxylene obtenue de cette façon n'est pas excellente.

e) On peut aussi effectuer l'oxydation par insufflation d'air, c'est le procédé de soufflage. Le soufflage consiste à faire passer un courant d'air dans l'huile chauffée à une température déterminée, jusqu'à ce que l'on ait obtenu une viscosité désirée. On a constaté que l'air préalablement chauffé accélère l'évolution de la réaction, mais sa température doit être au moins de 30° au-dessous de celle de l'huile à souffler, car la réaction étant exothermique il se produirait dans le cas contraire une surchauffe.

L'insufflation de l'air dans l'huile peut se faire de deux façons :

1° *Compression de l'air* : On envoie à travers l'huile un courant d'air au moyen d'un compresseur ou d'un ventilateur. L'appareillage se compose de récipients en fer, de forme variable. L'air se dégage par une conduite d'air renfermant dans sa partie interne un serpentín muni d'un grand nombre de trous fins. Les vapeurs qui se produisent au cours du soufflage, (vapeurs provenant de l'huile) sont condensées dans un appareil de condensation.

Certains procédés travaillent sous pression élevée. D'après un Brevet Français (75) on refroidit fortement l'huile munie d'un catalyseur et l'on fait passer l'air sous une pression de quatre atmosphères.

2° *Aspiration de l'air* : On peut aussi enfermer l'huile dans un récipient clos. L'air n'est pas comprimé à travers l'huile, mais aspiré. Si on place au fond du récipient contenant l'huile, un serpentín percé relié avec l'atmosphère et avec une pompe, on pourra, grâce au vide réalisé, obtenir à travers l'huile, une circulation d'air régulière et continue. De cette manière, il se forme au-dessus de l'huile un espace d'air à pression réduite, ce vide est recommandé car il accélère la polymérisation.

Procédés d'accélération d'oxydation :

On a essayé d'accélérer l'oxydation en provoquant un contact plus intime de l'huile avec l'air. Dans ce but, on a essayé d'envoyer l'air finement divisé, mais cette division de l'air est limitée par la mousse qu'elle provoque.

On a cherché d'autres moyens pour augmenter la vitesse d'oxydation de l'huile. L'air a été remplacé par l'oxygène ⁽⁷⁹⁾. Dès 1859, D. CAMPBELL ⁽⁸⁰⁾ préconisait l'ozone pour le soufflage des huiles. L'emploi de l'ozone comme agent d'oxydation des huiles s'est révélé comme exerçant une action très énergique. Les huiles ainsi soufflées ont une odeur forte et sont généralement plus claires que lorsqu'on souffle par l'air ou l'oxygène, mais subissent cependant un brunissement par chauffage.

D'après A. GENTHE ⁽⁸¹⁾ ces procédés n'ont pas pu recevoir des applications industrielles car le prix de revient est trop élevé, et l'on n'obtient pas une amélioration du produit.

L'action de la lumière stimule également l'oxydation. Cette action avait été remarquée dès 1850 et étudiée par J. BARRAL et JEAN ⁽⁸²⁾.

Ces auteurs avaient remarqué que l'augmentation de poids était dans le même laps de temps, surtout au début de l'expérience, nettement supérieure à celle des échantillons conservés dans l'obscurité.

La lumière artificielle accélère également l'oxydation. A. GENTHE ⁽⁸¹⁾ s'est servi de l'activité chimique des rayons ultra violets pour la formation dans l'huile de peroxydes qui, étant des catalyseurs, devaient accélérer le processus de l'oxydation. Les résultats obtenus, décidèrent GENTHE à adopter l'action des rayons ultra violets pour la production d'huiles soufflées ⁽⁸³⁾. Dans ce but, il plongea environ 20 lampes « Uviol » dans un bain de 1.000 kilos d'huile de lin à une température de 80°, il prenait soin qu'il y ait au cours de l'opération un abondant mélange d'air. GENTHE obtint par ce procédé une huile claire, brillante, séchant rapidement et exempte de catalyseurs. Ce procédé, séduisant en apparence, ne peut tout de même pas recevoir de vastes applications industrielles à cause d'une consommation trop élevée de courant.

Soufflage à haute température :

Depuis quelques années, le processus de soufflage des huiles a été relié avec la standolisation.

Les standolies obtenues, comme on le sait, par chauffage prolongé à l'abri de l'air, à une température de 200° pour les huiles de bois, et 300° pour les huiles de lin, donnent des films très stables, mais séchant lentement. On a constaté que la standolie chauffée à l'air sèche mieux et durcit également mieux que la standolie simple.

D'après le Brevet Américain n° 1.958.372 (1932) on opère de la façon suivante : l'huile de lin polymérisée à 280°-310° est refroidie à 132° et soumise ensuite à un soufflage d'air pendant 3 heures jusqu'à ce que l'indice d'iode ait baissé jusqu'à la valeur 90-80.

E. ASSER et GUSTAV ROTH ⁽⁸⁴⁾ ont chauffé de l'huile de lin jusqu'à 280° (commencement de la polymérisation) et ont alors insufflé de l'air, préalablement chauffé, tout en élevant la température à 310° et même plus. Deux heures après, ils obtenaient, par ce procédé, des huiles présentant la même viscosité que les standolies ordinaires mais qui séchaient plus rapidement que ces dernières. Le procédé a été constamment perfectionné ⁽⁸⁵⁾ et s'est rapidement répandu dans la pratique courante. A cette température, le soufflage présenterait plutôt une polymérisation accélérée, l'oxydation étant en régression.

CHAPITRE IV

UTILISATION DES HUILES SOUFFLÉES

Depuis quelques années, les applications des huiles soufflées sont devenues nombreuses et diverses.

Nous citerons tout d'abord parmi les plus anciennes, l'emploi des huiles de colza et de coton soufflées dans l'industrie des lubrifiants. En raison de leur viscosité élevée et de leur stabilité vis à vis du froid les huiles soufflées conviennent très bien pour augmenter la viscosité des huiles minérales dans lesquelles elles sont solubles. De tels mélanges ont été appelés « huiles compound ».

La miscibilité des huiles soufflées, avec les huiles minérales, diminue d'autant plus que le soufflage a été plus long. Jenkins ⁽⁸⁶⁾ indique les diverses solubilités des huiles soufflées dans les huiles minérales de plusieurs provenances. La solubilité la plus grande est obtenue avec les huiles de Bornéo, les huiles soufflées sont peu solubles dans les huiles américaines.

Il arrive parfois que l'huile soufflée, solubilisée dans une huile minérale dépose au bout de quelques jours on peut éviter la séparation en couche par addition d'une petite quantité d'acide oléique.

L'huile de colza soufflée peut être employée seule, mais de telles huiles ne doivent pas contenir plus de 3 pour cent d'acides gras libres à cause de leur action corrosive ⁽⁸⁷⁾.

L'oxydation rend l'huile soufflée oxophyle, par suite partiellement soluble dans l'alcool. Cette solubilité partielle des huiles soufflées dans l'alcool, permet leur emploi dans les vernis cellulose. La dureté et la siccativité rapide de la nitrocellulose peuvent être avantageusement combinées avec la souplesse et l'élasticité de l'huile.

D'après TERSAND ⁽⁸⁸⁾ les huiles de ricin soufflées trouvent leurs applications dans tous les genres de vernis nitrocellulosiques. L'huile de ricin soufflée peut être utilisée dans les vernis

pour cuirs, pour meubles, vernis gras à séchage rapide, vernis à base de résine synthétique et peut entrer également dans la composition de certaines matières plastiques.

L'huile de lin et l'huile de ricin ainsi que des mélanges des deux en doses convenables, forment des plastifiants excellents pour les laques cellulosiques. (89).

Les huiles siccatives soufflées sont utilisées avec les nitrocelluloses pour faire des revêtements (90). Pour cela, l'huile de lin est soufflée 300 heures à 55° jusqu'à ce que l'on ait obtenu un produit de viscosité bien déterminée. Ce produit dissous dans un solvant est utilisé avec une nitrocellulose pour revêtir les surfaces métalliques par la formation d'une pellicule protectrice.

E. STOCK (91) à la faveur de ses expériences affirme que les huiles soufflées employées dans certains vernis à base d'huile de lin soufflée et de résine, semblent diminuer un peu la dureté des pellicules qui reste toutefois suffisante. L'huile de lin soufflée est favorable au séchage dans les vernis à base d'ester de résine et d'ester de copal, seuls ceux qui ne contiennent que de l'huile soufflée comme corps gras sèchent en un temps convenable.

Les huiles d'animaux peuvent être employées dans les vernis gras avec des résultats satisfaisants. Toutefois leur substitution totale ou partielle à l'huile de lin retarde légèrement le séchage à fond de la peinture, mais améliore légèrement la résistance du film à la flexion et augmente sa résistance à l'eau (92).

En dehors d'un rôle de succédané de l'huile de lin, les huiles soufflées sont utilisables pour des usages qui leur sont propres.

D'après le Brevet anglais 504.312 déposé par « Callenders Cables and Construction Co » on utilise pour la préparation d'un enduit imperméable et ignifuge séchant rapidement à chaud, un pigment au plomb, mélangé à de l'huile de lin soufflée 24 heures à 100-150° et un linoléate de cobalt, de manganèse ou de plomb servant de siccatif. Cet enduit est appliqué à chaud (120° environ) il est susceptible de recouvrir les tissus (coton, chanvre, jute) les papiers, le bois et les métaux.

Les huiles soufflées peuvent aussi servir à préparer des factices ou des huiles facticiées, et sont supérieures aux huiles naturelles ou aux huiles polymérisées à l'abri de l'air. Les films donnés par les huiles soufflées sont plus élastiques et deviennent plus durs et plus résistants par simple maintien à

l'air ⁽⁹³⁾. Les factices provenant d'huiles soufflées exigent moins de soufre ou de chlorure de soufre pour leur production ⁽⁹⁴⁾.

Un avantage particulier des huiles soufflées, c'est l'absorption d'eau avec formation d'émulsion. Le pouvoir émulsionnant des huiles soufflées facilite leur application comme liant émulsionnant. C'est ainsi qu'elles sont employées en margarinerie. On a employé successivement l'huile de soja soufflée ⁽⁹⁵⁾. Les huiles de moutarde, de tournesol soufflées à 120-130°, à raison de 5 litres d'air par kilogramme d'huile employées à des doses de 0.2 pour cent donnent des margarines supérieures à celles obtenues par émulsion avec le jaune d'œuf. ⁽⁹⁶⁾. Cependant, l'odeur caractéristique des huiles soufflées réapparaît dans le produit final. ⁽⁹⁷⁾.

Les huiles de poisson et d'animaux marins soufflées sont utilisées pour la fabrication des dégras artificiels, largement employés dans l'industrie des cuirs.

Nous ne saurions terminer ce rapide exposé sans décrire les propriétés inhibitrices des huiles soufflées. ⁽⁹⁸⁾.

Le beurre de cacao soufflé possède des propriétés remarquables. Bien que cette graisse présente un caractère relativement saturé, elle se laisse souffler. Pour cela, on insuffle de l'air dans du beurre de cacao, jusqu'à ce que son indice d'iode soit réduit à 20 environ, en même temps que le poids moléculaire apparent est environ doublé.

L'addition d'un tel produit au chocolat, empêche la production de la « fleur de graisse ». Les proportions à employer sont de 0,5 à 1 pour cent.

Ajouté à l'huile d'olive, un tel produit inhibe totalement le dépôt de stéarine lorsqu'on refroidit brusquement l'huile. Cette inhibition est spécifique de l'huile d'olive, car le beurre de cacao est insuffisant pour préserver du dépôt de stéarine par refroidissement brusque des huiles de coton ou d'arachide.

Ce résumé des diverses applications des huiles soufflées montre bien l'importance industrielle que prennent ces huiles. De nombreux travaux restent encore à faire et ouvrent ainsi un champ à de nouvelles expériences.

DEUXIÈME PARTIE

RECHERCHES ANALYTIQUES
SUR LES HUILES SOUFLÉES

CHAPITRE I

METHODES D'ANALYSES UTILISEES AU COURS DE NOTRE ETUDE

Au cours de notre travail, les mesures physiques et chimiques, ont été déterminées d'après les méthodes préconisées par la Commission internationale pour l'unification des Méthodes d'analyses des matières grasses et de leurs dérivés. ⁽⁹⁹⁾.

Les indices de réfraction ont été mesurés au réfractomètre d'Abbe, et ramenés à 20° centigrades.

Les densités ont été déterminées par la méthode du flacon, et ramenées à 20° centigrades.

Les mesures de viscosités effectuées au viscosimètre Baume ont été exprimées en unités C.G.S.

Certaines méthodes d'analyses chimiques que nous avons employées, pouvant prêter encore à discussion, et étant peu répandues, nous avons pensé qu'il était nécessaire afin d'éviter des confusions de les rappeler ici.

INDICE D'HEXABROMURES

La méthode de détermination des indices d'Hexabromures utilisée est celle mise au point par nous. ⁽¹⁰⁰⁾.

Définition. — Nous convenons d'appeler indice d'hexabromures le poids d'acides gras bromés, insolubles dans l'éther oxyde d'éthyle à zéro degré centigrade, obtenu à partir de 100 grammes de matière grasse neutre.

Préparation des acides gras. — On pèse avec précision un poids voisin de 5 grammes de l'huile étudiée dans un petit ballon à saponification, on y ajoute 20 cm³ de potasse alcoolique sensiblement normale. On bouche avec un bouchon surmonté d'un long tube de verre formant réfrigérant ascendant, et on place le ballon sur un bain-marie bouillant jusqu'à ce que la

liqueur soit très claire (environ 45 minutes) et que la saponification soit achevée.

On ajoute alors 50 cm³ d'eau bouillante et l'on fait bouillir pour chasser la majeure partie de l'alcool. On transvase la solution de savon dans une ampoule à décanter (en pyrex) et on rince deux fois le ballon avec 10 cm³ d'eau bouillante.

On ajoute alors de l'hélianthine et on verse de l'acide chlorhydrique normal jusqu'à coloration rose franc. La séparation des acides gras se fait alors à chaud rapidement.

On laisse refroidir jusqu'aux environs de 25°. Il est prudent, pendant ce temps, de remplir l'ampoule à décanter de CO² pour protéger contre l'oxydation la couche superficielle des acides gras.

L'ampoule étant froide, on y ajoute 40 cm³ d'oxyde d'éthyle, saturé d'hexabromures. On agite doucement pour éviter les émulsions, on laisse au repos un instant, on sépare la couche aqueuse inférieure. On épuise encore une fois cette couche aqueuse par 40 cm³ d'oxyde d'éthyle. On réunit les extraits étherés. On rince à deux reprises cet extrait étheré avec chaque fois 50 cm³ d'eau distillée, pour éliminer tout l'acide chlorhydrique.

Les acides linoléniques étant insolubles dans l'eau même faiblement alcoolique et très solubles dans l'oxyde d'éthyle, on n'a pas à craindre de perdre de ces acides.

La dernière décantation étant effectuée, on verse la solution étherée dans une fiole jaugée de 100 cm³ et on complète au volume de 100 cm³ avec de l'oxyde d'éthyle saturé d'hexabromures en utilisant au besoin une vingtaine de cm³ de ce solvant qui aura servi à rincer l'ampoule à décanter.

Le volume étant ajusté à 100 cm³ on sèche la masse à l'aide de sulfate de sodium anhydre, on remplit la fiole jaugée de CO² et on peut abandonner la fiole ainsi bouchée et à l'abri de la lumière jusqu'au lendemain sans crainte d'altération des acides.

Bromuration des acides. — Avec une pipette jaugée on prélève 20 cm³ exactement de la solution étherée sèche (ce qui correspond à 1 gramme environ de matière grasse initiale), on les verse dans un tube (de centrifugeuse d'environ 80 cm³, préalablement taré) et refroidi à zéro degré. On y ajoute jusqu'à coloration rouge persistante 1/2 cm³ par 1/2 cm³ une solution d'éther bromé fraîchement préparée obtenue en ajoutant

4 cm³ de brome pur et sec dans 96 cm³ d'oxyde d'éthyle sec saturé d'hexabromures. La solution ainsi obtenue est maintenue à 0° avant et pendant son utilisation. L'addition terminée on agite, le précipité formé se rassemble rapidement au fond.

On laisse reposer trois heures environ le produit bromé, dans le tube de centrifugeuse bouché, placé dans la glace.

Lavages.

a) Après ce repos on place les tubes soigneusement équilibrés dans la centrifugeuse et l'on centrifuge. Le liquide rouge clair surmontant le précipité, tombé au fond, se décante facilement ; il contient les produits solubles dans l'oxyde d'éthyle à zéro degré et l'excès de brome.

b) On effectue alors les lavages. Pour cela on utilise l'oxyde d'éthyle saturé d'hexabromures. On emploie 20 cm³ d'éther glacé et à l'aide d'un petit agitateur qu'on rincera finalement avec 5 cm³ d'éther, on remet le précipité en suspension, on centrifuge deux à trois minutes, on décante l'éther surnageant.

c) On opère ainsi trois lavages avec 20 + 5 cm³ d'éther chaque fois.

Séchage et pesée.

Après la dernière décantation on fait sécher le précipité, dans la fiole de centrifugeuse, une heure à l'étuve à 85-90°.

On laisse refroidir, on pèse. Le précipité n'est pas hygroscopique, ni oxydable.

Si l'on est parti de p grammes (p voisin de 5) de matière grasse, si on a obtenu x grammes de bromures, l'indice d'hexabromures est :

$$\frac{500 \ x}{p}$$

Observation.

Si l'on n'a pas de machine à centrifuge on peut filtrer en creuset approprié, mais la première partie du lavage est alors plus délicate.

INDICE D'ACETYLE

Nous avons utilisé la méthode préconisée par L. MARGAILLAN (101).

Dans le cas des huiles siccatives, huile de lin et de bois de chine, nous n'avons pas pu appliquer cette méthode pour les

huiles fortement soufflées. En effet, au moment du lavage de l'huile acétylée, celle-ci se prenait en masse, et il était impossible de continuer les lavages.

Nous avons donc délibérément abandonné la méthode précédente et nous avons appliqué une méthode donnant directement l'indice d'hydroxyle et avec laquelle nous avons obtenu de bons résultats. C'est la méthode proposée par Shepherd (102).

Méthode à la pyridine modifiée basée sur la méthode de West.

Peser exactement dans un flacon 2 à 5 g. de l'huile selon l'indice d'hydroxyle prévu, ajouter 10 cm³ exactement mesurés de réactif de pyridine (solution à 10 % d'anhydride acétique dans de la pyridine). Munir le flacon d'un condenseur et chauffer une heure sur le bain-marie bouillant. Ajouter alors environ 15 cm³ d'eau chaude dans le condenseur et chauffer encore pendant 5 minutes.

Laisser refroidir — ajouter 50 cm³ d'alcool et 25 cm³ de
N
benzène. Titrer avec une solution — de potasse alcoolique en
2
utilisant la phénolphtaléine comme indicateur.

Neutraliser le mélange alcool et benzène immédiatement avant l'emploi.

Employer pendant l'acétylation et l'hydrolyse un condenseur muni de joints à l'émeri.

DOSAGE DES ACIDES OXYDÉS

Nous avons employé la méthode proposée par la Commission Internationale au Congrès de Rome 1938 (103).

Définition. — Par convention, on appelle acides oxydés les matières grasses insolubles dans l'éther de pétrole dans les conditions suivantes :

a) Saponification et extraction de l'insaponifiable :

5 g. de matière sont traités comme il est indiqué dans la méthode de dosage de l'insaponifiable par l'oxyde d'éthyle, jusqu'au dernier épuisement de la solution hydro-alcoolique de savon par l'oxyde d'éthyle et aux deux premiers lavages de l'oxyde d'éthyle.

Verser la solution hydro-alcoolique dans une capsule de porcelaine de 500 cm³ environ. Ajouter l'eau provenant des deux premiers lavages de l'oxyde d'éthyle.

Porter à l'ébullition de façon à chasser les traces d'oxyde d'éthyle dissous et l'alcool en totalité.

b) Décomposition des savons par l'acide chlorhydrique :

Verser le contenu de la capsule dans une ampoule à décanter de 500 cm³, en rinçant la capsule par petites affusions d'eau pour que le volume total du liquide dans l'ampoule soit de 150 cm³ environ.

Ajouter de l'acide chlorhydrique N/I en léger excès.

Agiter deux minutes ; s'assurer qu'après agitation il ne reste plus de mousse ; sinon, ajouter un peu d'acide chlorhydrique.

c) Séparation des acides oxydés par l'éther de pétrole 35-50 :

Ajouter à la solution précédente de l'éther de pétrole 35-50... 100 cm³.

Agiter une minute en ouvrant deux ou trois fois l'ampoule pour faire tomber la pression.

Repos — une nuit.

Décanner l'eau acide.

Filtrer la solution d'éther de pétrole sur un filtre sans pli.

Les acides oxydés adhèrent généralement aux parois de l'ampoule et apparaissent sous forme d'une masse rouge-brun.

Dans le cas où ils seraient abondants, faire passer l'éther de pétrole par le haut de l'ampoule pour éviter qu'ils ne bouchent le robinet.

Rincer deux fois l'ampoule avec, chaque fois, 25 cm³ d'éther de pétrole que l'on passe sur le filtre.

Laver à l'éther de pétrole :

— le tube d'écoulement de l'ampoule et l'entonnoir - 10 cm³,

— le filtre - 10 cm³,

— la douille de l'entonnoir - 5 cm³.

Essuyer l'extérieur de la douille de l'entonnoir et du tube d'écoulement de l'ampoule.

Reprises des acides oxydés par l'alcool :

Dissoudre dans l'alcool chaud les acides oxydés contenus dans l'ampoule :

une fois — 50 cm³ d'alcool chaud.

une fois — 25 cm³ d'alcool chaud.

Passer successivement chaque solution chaude sur le filtre.

Puis, laver le tube d'écoulement de l'ampoule, le filtre et la douille de l'entonnoir avec, chaque fois, 5 cm³ d'alcool chaud. Recueillir les solutions alcooliques dans un même becher à électrolyse de 350 cm³.

Evaporation de l'alcool — Pesées des acides oxydés :

Evaporer l'alcool sous chapiteau-récupérateur. Surveiller l'évaporation et concentrer jusqu'à très faible volume (quelques cm³).

Passer le résidu dans un creuset de porcelaine cylindrique taré (hauteur : 45 mm., diamètre : 40 mm.) en utilisant de petites portions d'oxyde d'éthyle. On évite ainsi les difficultés présentées par l'évaporation de l'alcool, ce dissolvant ayant tendance à monter le long des parois du creuset.

Commencer l'évaporation à l'air libre et la terminer au bain-marie ; on évaporerait jusqu'à disparition de l'odeur d'éther et d'alcool et apparition d'une odeur âcre.

Placer le creuset à l'étuve 100° C. - 1/2 heure.

Peser.

On continuera ainsi jusqu'à poids constant par séjour d'une demi-heure à l'étuve à 100° C.

La dernière pesée donne un certain poids, p , qui représente le poids des acides oxydés plus celui de sels minéraux entraînés avec les acides oxydés. Pour les éliminer, on calcine et on pèse.

Soit p' le poids des sels minéraux.

Le poids des acides oxydés est $p - p'$.

On le rapporte à 100 grammes d'huile analysée.

DOSAGE DES PEROXYDES

Le dosage de l'oxygène actif dans les peroxydes a été déterminé par la méthode de Engler et Wild (27), modifiée par Fahrion (105).

Ce dosage est basé sur l'oxydation de l'iodure de potassium avec libération d'iode.

Mode opératoire. — 0 g. 3 à 0 g. 5 de substance peroxydée sont dissous dans 20 cm³ d'acide acétique cristallisable, à cette solution sont ajoutés 2 cm³ de solution d'iodure de potassium

à 50 % et 1 cm³ d'acide sulfurique dilué de son volume d'eau. Parallèlement, on prépare un essai à blanc, en l'absence d'huile.

Après un repos d'une heure, 50 cm³ d'eau sont ajoutés et on titre par l'hyposulfite en présence d'empois d'amidon.

Nos résultats ont été exprimés en millimolécules d'oxygène par kilogramme d'huile.

METHODE DE DETERMINATION DE L'INDICE D'IODE DES GRAISSES PAR BROMOMETRIE

La méthode indiquée ne semble pas inférieure à celle de Hanus qui est actuellement en faveur et dans les circonstances actuelles présente l'avantage d'une économie d'iode.

Préparation du sulfate de Pyridine dibromée — 8 g. de pyridine sont dissous dans 20 cm³ d'acide acétique glacial, d'autre part, 10 g. de SO⁴H² sont dissous également dans 20 cm³ d'acide acétique. On mélange les deux solutions en refroidissant. On ajoute 8 g. de brome dans 20 cm³ d'acide acétique, et on complète à un litre avec de l'acide acétique glacial. La solution est à peu près décimale eu égard au brome.

Fixation du titre de la solution pyridinique.

a) On verse d'une burette dans un ballon 20 cm³ d'acide arsénieux, on y ajoute 10 cm³ d'acide chlorhydrique étendu et 20-30 cm³ d'eau ; on colore avec une solution de méthyl orange (exempte d'alcool) et on titre avec la solution pyridinique, jusqu'à disparition de la coloration rose.

b) la titration se fait aussi iodométriquement comme dans la méthode de Hanus.

Pratique de la détermination de l'indice d'iode.

On dissout 0 g. 1 à 0 g. 2 d'huile ; 0 g. 6 à 0 g. 8 pour les graisses solides dans 10 cm³ de CHCl₃. On ajoute 20-25 cm³ de la solution pyridinique N/10. Si après agitation légère le liquide n'était pas clair, on ajouterait un peu d'acide acétique glacial. Après 5 minutes au plus la réaction est achevée.

La solution pyridinique présente la même stabilité que la solution de Hanus. Si on se sert souvent de la solution, il convient d'en vérifier le titre de temps en temps.

PREPARATION DES HUILES SOUFFLEES

Pour souffler nos huiles nous avons utilisé un ballon en pyrex à trois tubulures d'une capacité de deux litres, chauffé au bain d'huile. Par une tubulure latérale à travers un bouchon pénètre un verre coudé de façon à entrer dans le liquide parallèlement à la paroi du ballon, à 45° environ de l'horizontale.

La seconde tubulure latérale comprend un tube ne plongeant pas dans le liquide et reliée à une trompe à vide.

La tubulure centrale fermée par un bouchon muni d'un thermomètre qui indiquait la température de l'huile, permettait de faire les prélèvements nécessaires.

L'huile est portée à la température désirée, on met la trompe à vide en marche ; l'air aspiré barbote dans l'huile qui est brassée avec force.

Au cours de nos essais sur différentes huiles nous avons toujours soufflé 600 g. d'huile, la vitesse de passage de l'air préalablement desséché par barbotage dans l'acide sulfurique et passage sur une colonne de chlorure de calcium était de 6 litres par minute.

CHAPITRE II

LE POIDS MOLECULAIRE DES HUILES SOUFFLEES

Nous avons pensé suivre le soufflage des huiles par des déterminations de poids moléculaires. On avait déjà suggéré de suivre la polymérisation de l'huile de lin par chauffage à l'abri de l'air, au moyen de déterminations de poids moléculaires par cryométrie ⁽¹⁰⁶⁾.

Les auteurs utilisaient différents solvants : benzène, nitrobenzène, bromoforme, bromure d'éthylène, p. crésol. Les résultats s'accordent pour montrer que les poids moléculaires des huiles varient avec les solvants employés. Ces variations sont probablement dues à des associations moléculaires du corps dissous avec le solvant.

J.-S. LONG et G. WENTZ ⁽¹⁰⁷⁾ ont obtenu sur une huile de lin et la standolie provenant de cette huile les poids moléculaires suivants :

<i>Solvant</i>	<i>Huile Vierge</i>	<i>Huile polymérisée 3 h.</i>
Benzène	789	1868
Nitrobenzène	732	1612
Bromure d'éthyle ..	804	1900
Bromoforme	707	1457
Oxyde de phényle	957	1926
P. crésol	602	1541

P. WOOG ⁽¹⁰⁸⁾ mesure des poids moléculaires d'huile par cryométrie dans le benzène et opère de la façon suivante :

On détermine les poids moléculaires d'une huile, par cryométrie dans le benzène, en utilisant différentes concentrations. On trace la courbe représentant les variations de poids moléculaires apparents en fonction des concentrations, on obtient des

TABLEAU I

	<i>Concentrations</i>	<i>Poids moléculaires</i>
ARACHIDE	1	716
	7,5	
	1	742
	9,5	
	1	762
	11,5	
	1	784
	15	
	1	793
	30	
LIN	1	635
	8	
	1	640
	10	
	1	670
	13,5	
RICIN	1	970
	6,7	
	1	960
	8	
	1	950
	10	
	1	910
	13,3	
WRIGHTIA	1	742
	8	
	1	725
	10	
	1	709
	13,3	

droites inclinées sur l'horizontale. Le poids moléculaire d'après cet auteur serait l'ordonnée de l'intersection de la droite avec l'axe des poids moléculaires.

Woog fait remarquer en outre que pour les huiles végétales, les poids moléculaires croissent quand la concentration décroît, pour les huiles minérales et l'huile de ricin, les poids moléculaires décroissent quand la concentration décroît.

Nous avons repris le travail de P. Woog en mesurant les poids moléculaires des huiles d'arachide, de lin, de ricin et de wrightia, cette dernière ayant des caractères analogues à ceux de l'huile de ricin (8).

Nous avons utilisé le benzène comme solvant et les mesures ont été déterminées par cryométrie, au moyen d'un thermomètre gradué au 1/50 de degré. Diverses concentrations ont été utilisées et le tableau I indique les résultats obtenus.

Si l'on emploie de trop faibles concentrations les abaissements du point de congélation Δt sont trop petits et nous avons remarqué qu'avec des Δt de $0,50^\circ$ les résultats sont sujets à de grosses erreurs. Aussi au cours de nos déterminations avons-nous utilisé des concentrations telles que les Δt soient compris entre $0,50^\circ$ et $0,90^\circ$.

Si nous traçons les courbes représentant les variations des poids moléculaires en fonction de la concentration, on obtient le tableau de courbes de la figure 5.

L'examen de cette figure montre que les droites représentant les variations des poids moléculaires en fonction de la concentration, ont des coefficients angulaires différents suivant que l'on a affaire à des huiles végétales ayant un oxydrile alcoolique dans leur molécule (ricin, wrightia) ou des huiles végétales exemptes d'acides gras à fonction alcool (lin, arachide).

Nous avons vu dans la première partie, qu'au cours de l'étude de l'oxydation des huiles, il y avait formation d'oxydriles. Nous nous sommes posés la question de savoir si au moyen de mesures cryométriques, on pourrait mettre en évidence la présence de groupements hydroxyles dans les huiles soufflées. A cet effet, nous avons utilisé une huile d'arachide soufflée à la température de 125° . Nos déterminations ont été faites sur des échantillons prélevés après 4 heures, 8 heures et 16 heures de soufflage. Nous avons également opéré sur la même huile d'arachide soufflée 16 heures à 150° .

TABLEAU II

	<i>Concentrations</i>	<i>Poids moléculaires</i>
ARACHIDE SOUFFLEE 4 heures à 125°	1	
	8	763
	1	
	10	795
	1	
ARACHIDE SOUFFLEE 8 heures à 125°	12	812
	1	
	8	857
	1	
	10	863
ARACHIDE SOUFFLEE 16 heures à 125°	1	
	12	868
	1	
	8	998
	1	
ARACHIDE SOUFFLEE 16 heures à 150°	10	1002
	1	
	12	1003
	1	
	10	1182
ARACHIDE SOUFFLEE 16 heures à 150°	1	
	8	1250
	1	
	6	1390

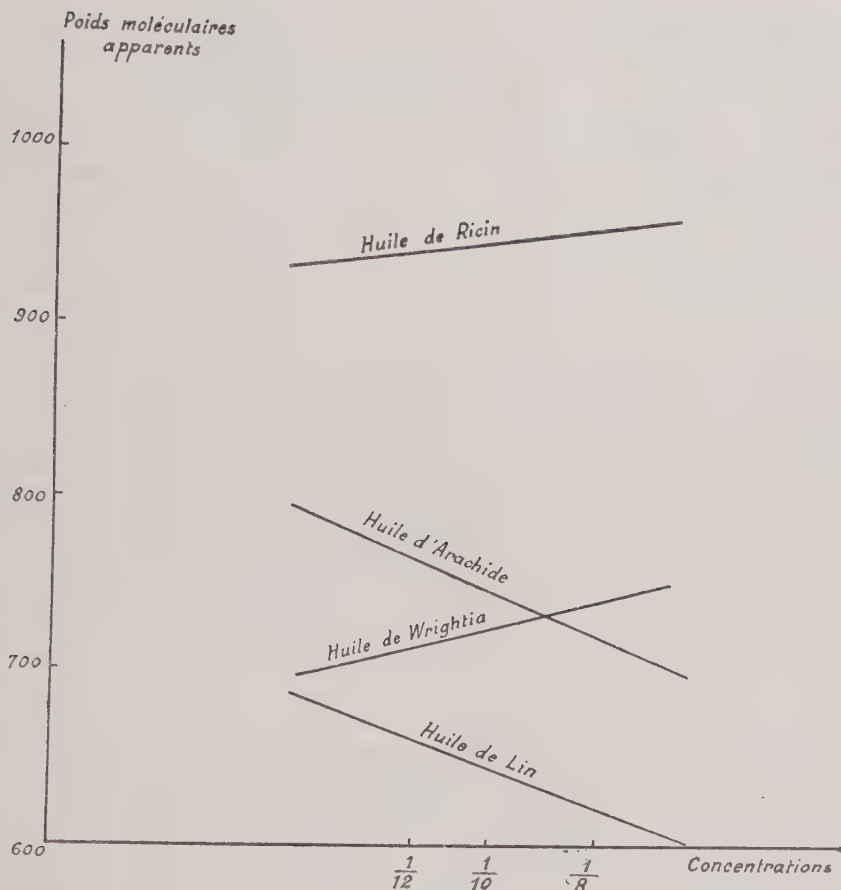


Figure 5

Comme précédemment nos mesures ont été effectuées en faisant varier la concentration et en utilisant le benzène comme solvant. Le tableau II résume les résultats obtenus.

Avec les huiles fortement soufflées on a des difficultés dans la détermination des poids moléculaires. Pour avoir une différence de température Δt assez grande de l'ordre de 0.50, il faut avoir de fortes concentrations pour lesquelles la loi de Raoult n'est peut-être plus applicable.

L'examen des courbes (figure 6) montre que le coefficient angulaire des droites représentant les variations du poids moléculaire en fonction de la concentration varie au cours du soufflage.

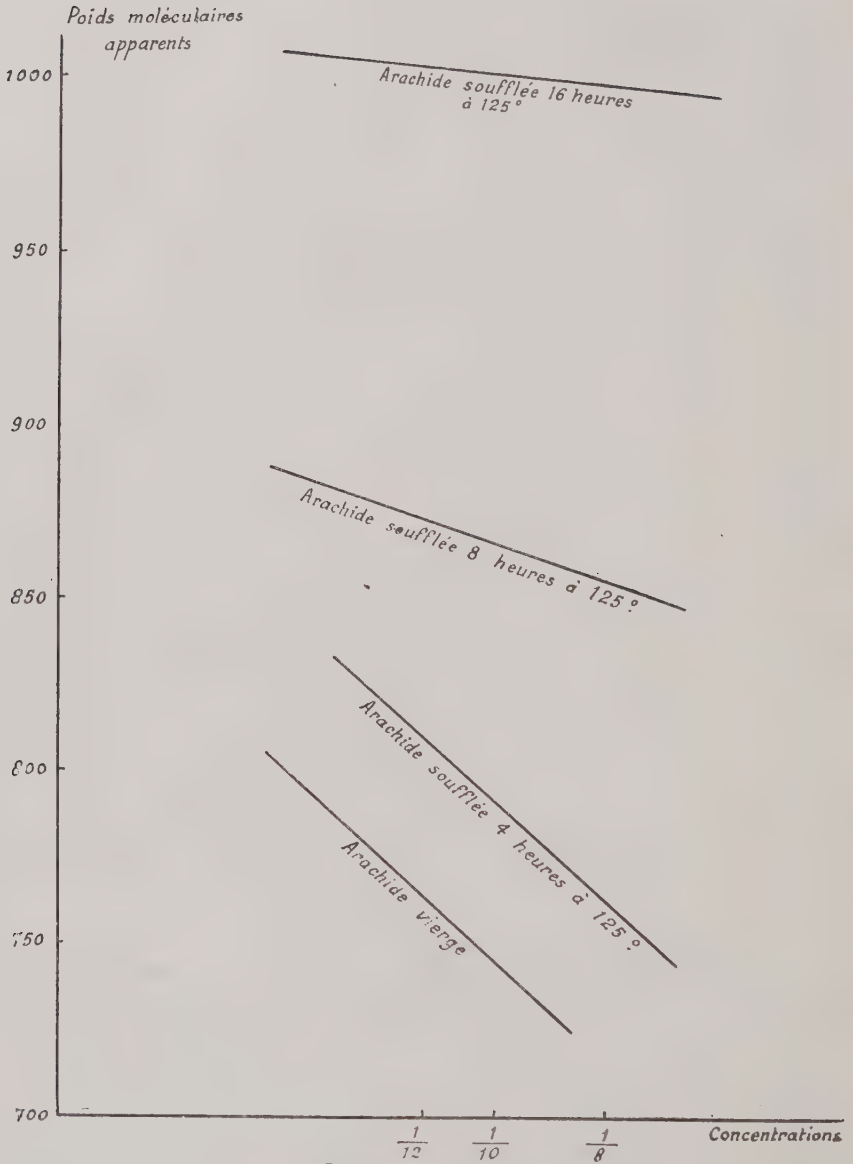


Figure 6

Pour l'huile d'arachide soufflée, 16 heures, à 150°, le coefficient angulaire de la droite a changé de sens. Le poids moléculaire décroît avec la concentration.

Il est par conséquent impossible de déterminer le poids moléculaire d'une huile soufflée en prenant l'ordonnée à l'origine, comme le préconisait P. Woog.

Il est probable que c'est la présence de groupements OH qui modifie l'inclinaison de la droite sur l'horizontale pour des huiles fortement soufflées. L'allure de la courbe représentant les poids moléculaires en fonction des concentrations ressemble à celles obtenues pour l'huile de ricin et de wrightia, résultat qui montre bien le rapport commun qu'ont les huiles soufflées et les huiles de ricin.

Nous avons fait un travail identique sur l'huile de lin soufflée à 125°. Nos déterminations furent effectuées sur des échantillons prélevés après 3 heures, 6 heures et 12 heures de soufflage. Le tableau III rend compte des résultats obtenus.

Si nous traçons les courbes représentant les variations de poids moléculaires en fonction des concentrations, on obtient le tableau de courbes de la figure 7.

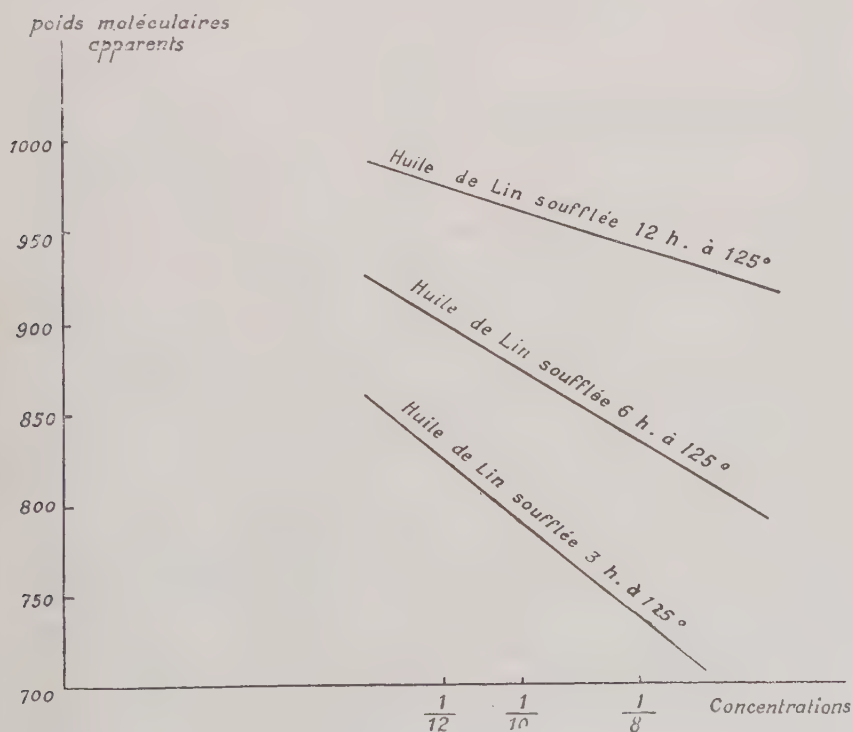


Figure 7

Ici encore l'examen des diverses droites obtenues montre que le coefficient angulaire décroît au cours du soufflage, mais le phénomène est moins net que pour l'huile d'arachide.

TABLEAU III

	<i>Concentrations</i>	<i>Poids moléculaires</i>
LIN SOUFFLE 3 heures à 125°	1	842
	12	
	1	785
	10	
	1	738
	8	
	1	914
	13,5	
LIN SOUFFLE 6 heures à 125°	1	878
	10	
	1	830
	8	
LIN SOUFFLE 12 heures à 125°	1	1004
	13,3	
	1	962
	10	
	1	942
	8	

Cryométries dans le nitrobenzène. —

Nous avons déterminé des poids moléculaires par cryométrie dans le nitrobenzène. Pour nos déterminations nous utilisons du nitrobenzène distillé sous la pression atmosphérique ; on prenait la portion passant entre 206 et 206°5.

Nous avons employé diverses concentrations et nous résumons les résultats obtenus en les comparant à ceux déterminés en employant le benzène comme solvant. (Tableau IV).

TABLEAU IV

	Concentrations	Nitrobenzène	Benzène
HUILE VIERGE	$\frac{1}{13,5}$	845	—
	$\frac{1}{10}$	827	747
	$\frac{1}{8}$	815	724
	$\frac{1}{10}$	875	795
	$\frac{1}{8}$	871	763
ARACHIDE SOUFFLEE 4 heures	$\frac{1}{10}$	912	863
	$\frac{1}{8}$	925	857
	$\frac{1}{10}$	1015	1002
ARACHIDE SOUFFLEE 8 heures	$\frac{1}{8}$	1032	998
	$\frac{1}{10}$		
ARACHIDE SOUFFLEE 16 heures	$\frac{1}{8}$		
	$\frac{1}{10}$		

Nous remarquons d'après ces chiffres que pour une même concentration les poids moléculaires déterminés par cryométrie, varient avec le solvant utilisé, et ceci aussi bien sur l'huile vierge, que sur les huiles soufflées.

De l'ensemble de nos déterminations de poids moléculaires par cryométrie sur les huiles soufflées, nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

1° Les poids moléculaires des huiles soufflées déterminés par cryométrie varient avec le solvant utilisé ;

2° La détermination des poids moléculaires comme l'indique P. Woog, paraît peu applicable aux huiles soufflées ;

3° La mesure d'un poids moléculaire n'aura de valeur que si l'on indique le solvant utilisé pour sa détermination.

CHAPITRE III

L'INDICE D'IODE DES HUILES SOUFFLEES

Nous avons pensé qu'il serait intéressant d'étudier d'une façon systématique l'indice d'iode des huiles soufflées, et en particulier, le comportement de cet indice vis-à-vis de plusieurs facteurs : excès d'halogène, durée de la réaction.

Les huiles soufflées ont été préparées en chauffant les huiles à 125° et en y faisant barboter un courant d'air. Nous nous sommes servis pour cette étude d'une huile de lin soufflée 24 heures à 125°, dont les caractères étaient :

densité à 20°	1.0009
indice de réfraction à 20°	1.4908
acidité	1,74

Influence de la durée de contact de la réaction.

1.067 g. de cette huile ont été dissous dans 100 cm³ de tétrachlorure de carbone. Au moyen d'une microburette, nous avons versé 10 cm³ pour chaque essai ce qui correspond à 0 g. 106 de corps gras. L'action de I Br au sein de l'acide acétique (Méthode de Hanus) a été déterminée en utilisant toujours 10 cm³ de la solution de Hanus 0,2 N et en faisant varier le temps de la réaction de 15 minutes à 8 heures.

Les additions d'halogènes croissaient en même temps qu'augmentait le temps de la réaction. Aucun palier n'était atteint au bout de 8 heures, alors que l'huile de lin qui avait servi à obtenir l'huile soufflée avait un indice d'iode de 183,5 (Hanus) et que cette valeur était atteinte au bout d'une heure de contact avec la solution d'halogène. Le tableau V indique les résultats obtenus :

TABLEAU V

<i>Durée de réaction</i>	15'	30'	1 h.	2 h.	4 h.	6 h.	8 h.
Lin soufflé	98,5	100,5	103,6	108,3	111,8	112,5	114,8
Lin non soufflé	—	175	183,5	183,5	—	—	—

On a opéré de la même façon avec d'autres huiles soufflées. Les huiles d'arachide, de ricin, de colza soufflées nous ont donné les mêmes résultats.

Le tableau VI donne l'ensemble des résultats obtenus.

TABLEAU VI

<i>Durée de réaction</i>	Arachide soufflée 4 heures à 125°	Arachide soufflée 16 heures à 125°	Ricin soufflé 27 h. à 125°	Colza 36 h. à 125°
15'	—	—	52,3	45
30'	—	—	54,3	46,4
1 h.	70,1	57	55,9	48
2 h.	71,3	58,2	58,5	50
4 h.	72,5	61,1	61	52,4
6 h.	73,3	61,8	62,2	54
8 h.	75	62,4	63,4	—
18 h.	—	64,9	65	—

La variation de l'indice d'iode avec le temps de réaction se produit même pour les huiles peu soufflées.

Nous avons également essayé l'action du chlorure d'iode au sein de l'acide acétique (méthode de Wijs).

Comme pour la liqueur de Hanus, dans un but d'économie, nous avons toujours utilisé 10 cm³ de la solution de Wijs ; les poids de prise d'essai dans nos déterminations étaient de 0,1307 g. pour le lin soufflé et 0,2255 g. pour le ricin soufflé. Le tableau VII résume nos déterminations.

TABLEAU VII

<i>Durée de réaction</i>	15'	30'	1 h.	2 h.	4 h.	6 h.	8 h.
Lin soufflé	106,2	108	110,2	113	117	118	—
Ricin soufflé	55	56,5	58,5	61,3	64	66	66,8
Lin non soufflé ...	182	184	184,5	184,5	—	—	—

Nous avons pensé que le réactif de Rosenmund, sulfate de pyridine dibromé au sein de l'acide acétique, pouvait donner de meilleurs résultats, puisque l'auteur indique à la faveur de ses recherches expérimentales 5 minutes comme durée de réaction avec les huiles végétales. Dans ce but nous avons déterminé, comme précédemment, les indices d'iode pour les huiles de ricin soufflées 27 heures et de lin soufflée 24 heures. Les poids de prise d'essai de nos déterminations étaient de :

0,1734 g. pour le lin,

0,2411 g. pour le ricin.

Nous avons obtenu les déterminations résumées dans le tableau VIII.

TABLEAU VIII

<i>Durée de réaction</i>	5'	15'	30'	1 h.	2 h.	4 h.	6 h.
Lin soufflé	—	99	101,8	103	105,3	107,2	109
Ricin soufflé	—	52,6	53,8	54,5	57	60,5	61,3
Lin non soufflé ...	173,3	—	178,4	179,4	—	—	—

On déduit de ces divers résultats que l'indice d'iode varie avec le temps de contact, quelle que soit la méthode d'halogénéation employée. Il semble d'autre part, que les chiffres obtenus pour une même durée de contact diffèrent avec les méthodes employées.

Influence de la nature de la solution d'halogène employée.

Pour préciser cette dernière remarque nous avons opéré de la façon suivante :

Une huile de lin a été soufflée à la température de 150° pendant des durées différentes. Nous avons ainsi obtenu deux huiles qui avaient les caractères suivants :

	<i>Huile soufflée 4 heures</i>	<i>Huile soufflée 10 heures</i>
indice de réfraction à 20°	1,4852	1,4893
indice de saponification	201,5	214
acides oxydés	12,4 %	34,5 %

1 g. 024 d'huile soufflée 10 heures ont été dissous dans 100 cm³ de tétrachlorure de carbone et nous avons utilisé pour chacun de nos essais 10 cm³ de cette solution. Nous avons employé les liqueurs de Wijs (0,2 N), Hanus (0,2 N), Rosenmund (0, 1 N) et pour chacune de nos déterminations nous avons ajouté 10 cm³ de liqueur de Wijs, 10 cm³ de liqueur de Hanus et 20 cm³ de liqueur de Rosenmund. Deux séries d'essais ont été déterminées pour des durées de contact de 2 heures et 6 heures. Nous avons opéré d'une manière identique avec l'huile soufflée 4 heures dont le poids de prise d'essai initial était de 0,905 g.

Le tableau IX résume l'ensemble de nos résultats.

TABLEAU IX

	<i>Durée de contact</i>	<i>2 heures</i>	<i>6 heures</i>
LIN SOUFFLE			
10 heures	Wijs	119	126
	Hanus	112	118
	Rosenmund	106,5	110,7
LIN SOUFFLE			
4 heures	Wijs	151	158,5
	Hanus	146,8	153
	Rosenmund	139	143,2

Ces données montrent que l'indice d'iode varie non seulement avec la durée de contact, mais aussi avec la méthode employée pour un même temps de réaction. On obtient avec la liqueur de Wijs des nombres supérieurs à ceux obtenus avec la liqueur de Hanus eux-mêmes supérieurs aux déterminations faites par la méthode de Rosenmund.

Alors que sur l'huile initiale au bout d'une heure de réaction chaque liqueur nous a donné des chiffres constants dans tous les cas et sensiblement égaux entre eux.

Influence du poids de la prise d'essai.

Nous avons également étudié sur ces deux dernières huiles de lin soufflées comment variait l'indice d'iode avec un excédent d'halogène. Dans ce but nous avons pris des poids de prise d'essai variables et toujours ajouté 10 cm³ de liqueur de Hanus 0,2 N. Nous avons obtenu les résultats résumés au tableau X :

TABLEAU X

	<i>Poids de la prise d'essai</i>	<i>Indice d'Iode</i>
<i>Huile soufflée 4 heures</i>	0,0501	168,5
	0,0751	157
	0,102	153
	0,127	142,2
<i>Huile soufflée 10 heures</i>	0,0452	130
	0,0678	123,2
	0,0905	118
	0,0113	110,5

L'indice d'iode varie donc avec l'excès d'halogène.

De nos divers résultats sur les indices d'iode des huiles soufflées nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

1° Les indices d'iode d'une huile soufflée obtenus dans des conditions normales ne sont pas des constantes mais sont variables et ne donnent ainsi qu'une mesure « apparente » de l'insaturation. L'indice d'iode est caractéristique par le fait que dans les mêmes conditions expérimentales, et avec la même solution d'halogène, on obtiendra toujours le même indice d'iode.

2° Cet indice d'iode « apparent » dépend de la durée de la réaction, de l'excédent d'halogène et de la nature de la solution d'halogène employée.

3° Les données concernant les indices d'iode d'une huile soufflée sont dépourvues de toute valeur dès que l'on n'indique pas la solution d'halogène employée et les conditions de la réaction.

Des conclusions analogues ont été trouvées par A. STEGER et J. VAN LOON (100) sur les huiles de lin polymérisées thermiquement à l'abri de l'air.

Au cours de notre étude du soufflage des huiles, nous avons toujours utilisé une liqueur de Hanus 0,2 N, l'excès d'halogène était toujours d'environ 100 pour cent et la durée de la réaction 6 heures.

CHAPITRE IV

L'INDICE D'IODE RHODANOMETRIQUE DES HUILES SOUFFLEES

On a établi que le radical libre sulfocyanogène se fixe quantitativement sur les graisses non saturées. Sur les graisses possédant plusieurs doubles liaisons, toutes les doubles liaisons ne sont pas atteintes.

D'après Kaufmann dans l'acide linoléique la moitié seulement des doubles liaisons sont saturées, dans l'acide linoléique il n'y en a que les $\frac{2}{3}$, dans l'acide éléostéarique une seule ; alors que l'iode dans les déterminations normales sature la totalité des doubles liaisons.

Le fait que le sulfocyanogène ne s'additionne que sur des doubles liaisons particulièrement actives rend l'emploi de ce nouvel indice tout à fait précieux comme complément à l'indice d'iode.

Nous avons pensé que la détermination de l'indice de sulfocyanogène pouvait nous être utile dans l'étude du soufflage des huiles ; aussi avons-nous étudié les facteurs qui étaient susceptibles d'influencer la valeur de cet indice.

Nous avons dans nos déterminations utilisé la méthode suivante :

Définition. — L'indice d'iode rhodanométrique, appelé aussi indice de sulfocyanogène, est la quantité de sulfocyanogène (exprimée en iode), fixée sur 100 grammes de graisse.

Préparation de la solution. — On mélange à de l'acide acétique anhydre (99-100 %) 10 % d'anhydride acétique fraîchement distillé.

La solution est versée dans une bouteille bouchée d'une façon parfaite par un bouchon rodé. A 200 cm³ de ce mélange, on ajoute 6 g. de sulfocyanure de plomb, on fait couler 0,6 cc de brome avec une burette et l'on agite jusqu'à décoloration.

On laisse déposer et on filtre sur entonnoir séché à 100°. On obtient ainsi une solution sensiblement 0,1 N en SCN.

La solution doit être limpide et sans couleur.

La qualité du sulfocyanure de plomb est de la plus grande importance pour la fixité du titre de la solution.

Si l'on ne peut se procurer un produit rigoureusement pur on le précipitera à froid, par double décomposition, entre une solution d'acétate de plomb pur et de sulfocyanure d'ammonium. On filtre au « Buchner », on lave avec de l'eau additionnée de quelques gouttes d'acide acétique.

On exprime le liquide par pression du gâteau, on le traite avec de l'anhydride acétique et on le garde dans un dessiccateur.

Tous les produits utilisés dans cette méthode doivent être absolument purs et secs à cause de la grande sensibilité du sulfocyanogène à l'humidité et aux impuretés des solvants. (Danger d'hydrolyse et de polymérisation).

Mesures.

Essai à blanc. — On verse 20 cc de la solution de sulfocyanogène dans un flacon bien sec, on ajoute rapidement 20 cc d'une solution aqueuse d'iodure de potassium à 10 %. On agite, on ajoute 20 cc d'eau et on titre avec l'hyposulfite N/10.

Sulfocyanogénéation. — On pèse un poids déterminé de graisse variant de :

0,1 à 0 g. 12 pour les huiles à indice d'iode élevé,

0,2 à 0 g. 3 pour les huiles à indice d'iode moyen,

0,5 à 1 g. 0 pour les huiles à indice d'iode faible

On met en solution dans du tétrachlorure de carbone.

On ajoute (dans un flacon rodé) 20 cc. de la solution rhodanique. Si on a affaire à des graisses d'indice d'iode très élevé, on double la dose (cas de l'ac. linoléique).

On laisse en contact dans l'obscurité 24 heures. (Les produits rhodanés se précipitent peu à peu).

On titre comme précédemment et on exprime le résultat en indice d'iode.

Assez rapidement nous nous sommes aperçu que l'application de cette méthode prêtait à discussion.

Dès lors nous avons étudié trois facteurs, l'influence de la concentration, l'influence de la durée de contact de la réaction, et l'influence de l'excès de sulfocyanogène.

Nous avons opéré sur deux huiles de lin soufflées respectivement 4 heures et 10 heures à 150° et dont les caractéristiques principales étaient les suivantes :

	<i>Huile soufflée 4 heures</i>	<i>Huile soufflée 10 heures</i>
Indice de réfraction à 20°	1,4852	~ 1,4893
Indice de saponification	201,5	214
Acides oxydés	12,4 %	34,5 %

Influence de la concentration du radical libre S C N.

Un poids de 1,551 g. d'huile de lin soufflée 4 heures à 150° a été dissous dans 100 cm³ de tétrachlorure de carbone. Au moyen d'une microburette, on en a versé 10 cm³ pour chaque essai. L'action du sulfocyanogène a été déterminée en utilisant toujours 20 cm³ des liqueurs rhodanométriques de concentrations différentes.

Pour préparer ces diverses liqueurs nous avons utilisé une solution rhodanométrique 0,2 N que nous avons préparé en ajoutant à 200 cm³ d'un mélange d'acide acétique et de 10 % d'anhydride acétique, 12 g. de sulfocyanure de plomb et 1 cm³ 2 de brome. Après décoloration par agitation nous avons filtré et complété à 200 cm³ dans une fiole jaugée, par de l'acide acétique. Les dilutions pour obtenir les différentes concentrations ont été faites au moyen d'une solution d'acide acétique à 10 % d'anhydride acétique. Nous avons utilisé les concentrations suivantes :

N	N	N	N	N
5	7,5	10	12,5	15

Le tableau XI donne les valeurs des résultats obtenus.

A titre de vérification nous avons étudié quelle pouvait être l'influence de la concentration de la liqueur rhodanométrique sur la détermination de l'indice d'iode rhodanométrique d'une huile vierge non soufflée.

Nous avons fait nos essais sur l'huile de lin du Maroc et une huile d'arachide. Nos résultats sont mentionnés au tableau XI.

TABLEAU XI

<i>Concentration en SCN</i>	N	N	N	N	N
	5	7,5	10	12,5	15
Huile soufflée 4 heures	101,6	99,1	97	95,1	90,5
Huile soufflée 10 heures	148,1	—	72,6	—	66,1
Arachide	68,6	—	67,6	67,9	68,5
Lin	116,8	—	118,5	117,8	116,4

L'examen du tableau XI nous montre que les variations sont peu sensibles pour des concentrations $\frac{N}{10}$ et $\frac{N}{12,5}$ dans le cas des huiles vierges. Tandis que pour les mêmes concentrations, les variations des indices des huiles soufflées sont très sensibles.

Nous avons également étudié l'influence de la concentration sur d'autres huiles soufflées. Nous avons obtenu les résultats donnés au tableau XII.

TABLEAU XII

<i>Huile</i>	<i>Poids de la prise d'essai</i>	<i>Concentration</i>	<i>Indice d'iode rhodanométrique</i>
Arachide soufflée 5 heures	0,205 g	0,116 N	68,6
» »	0,218	0,166 N	63,5
Soja soufflé 6 heures	0,174	0,116 N	77
» »	0,170	0,166 N	87,5
Soja soufflé 12 heures	0,187	0,116 N	68
» »	0,191	0,166 N	77

L'indice d'iode rhodanométrique des huiles soufflées varie donc avec la concentration en sulfocyanogène.

Influence de la durée de contact de la réaction.

Nous avons fait nos déterminations sur l'huile de lin du Maroc soufflée 4 heures et 10 heures à 150° et comparé les résultats obtenus avec l'huile vierge.

Des poids de 1.4585 g. d'huile soufflée 4 heures et 1,980 g. d'huile soufflée 10 heures ont été dissous chacun dans 100 cm³ de tétrachlorure de carbone. Nous avons versé 10 cm³ pour chaque essai. L'action du sulfocyanogène a été déterminée en utilisant toujours 20 cm³ de solution 0,1 N et en faisant varier le temps de la réaction de 6 heures à 72 heures. Les indices obtenus augmentaient avec le temps de réaction. Aucun palier n'était atteint au bout de 72 heures, alors qu'avec l'huile de lin dans les mêmes conditions, l'augmentation était peu sensible après 24 heures de réaction. Nous donnons ci-après (tableau XIII) les résultats obtenus :

TABLEAU XIII

<i>Durée de réaction</i>	<i>Huile de lin soufflée 4 heures</i>	<i>Huile de lin soufflée 10 heures</i>	<i>Huile vierge</i>
6 heures	84,6	64,1	
11 heures	90,6	68,9	115
24 heures	96,5	73	118,5
48 heures	108,4	112	121,3
72 heures	112,5	135	

D'après ces résultats après 24 heures de réaction, l'indice de sulfocyanogène croît rapidement, phénomène qui ne se produit pas avec les huiles vierges. Cet accroissement semble être dû à la décomposition du sulfocyanogène, aussi la durée de contact ne doit pas dépasser 24 heures. C'est le temps de réaction que nous avons adopté dans nos déterminations sur les huiles soufflées.

Influence de l'excès de sulfocyanogène.

Nous avons également déterminé comment variait l'indice de sulfocyanogène des huiles soufflées, en fonction de l'excès de

sulfocyanogène. Dans ce but nous avons pris des poids de prise d'essai variables et toujours ajouté 20 cm³ de liqueur rhodanométrique. Nous avons obtenu les résultats mentionnés au tableau XIV.

TABLEAU XIV

	Poids de la prise d'essai	Indice d'Iode rhodanométrique
<i>Lin soufflé 4 heures :</i>	0,077 g	108,2
	0,117	100
	0,155	97,1
	0,193	94,2
	0,232	90,05
<i>Lin soufflé 10 heures :</i>	0,107	87,4
	0,214	72,6
	0,321	68,6

L'indice d'iode rhodanométrique varie donc avec l'excès de sulfocyanogène.

De nos divers résultats nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

Les indices d'iode rhodanométriques des huiles soufflées ne sont pas des constantes mais varient :

- 1° avec le titre de la solution de sulfocyanogène ;
- 2° avec la durée de contact ;
- 3° avec l'excès de sulfocyanogène ainsi que d'autres facteurs qui déterminent un état d'équilibre de la réaction.

Des indices d'iode rhodanométrique on ne peut tirer aucune conclusion sur le degré d'insaturation des huiles soufflées.

Des conclusions analogues ont été trouvées déjà par A. STEGER et J. VAN LOON ⁽¹¹⁰⁾ sur les huiles de lin polymérisées thermiquement.

Au cours de notre étude du soufflage des huiles, nous avons toujours utilisé une solution de sulfocyanogène 0,1 N. l'excès de sulfocyanogène était toujours d'environ 100 % et la durée de la réaction 24 heures, nous avons ainsi obtenu des chiffres convenables.

CHAPITRE V

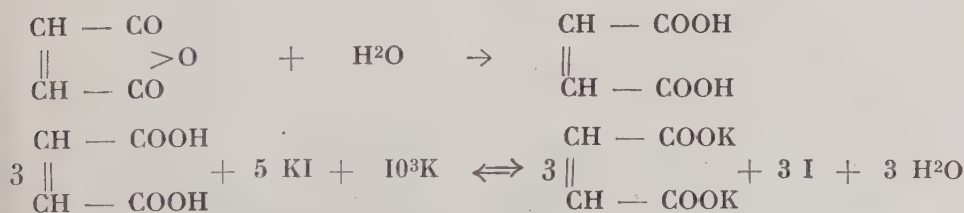
L'INDICE DE DIENE DES HUILES SOUFFLEES

L'anhydride maléique a la propriété de se fixer sur les acides gras à doubles liaisons éthyléniques conjuguées pour donner un composé d'addition. Cette propriété a permis de déterminer le poids d'anhydride maléique que peut fixer une matière grasse. On l'appelle par définition l'indice de diène.

L'indice de diène est la quantité d'acide maléique, exprimée en quantité équivalente d'iode, fixée par 100 g. de graisse.

Deux méthodes permettent de déterminer l'indice de diène. Une méthode iodométrique (111) et une méthode alcalimétrique (112). Au cours de nos essais nous avons appliqué la méthode iodométrique.

Principe du dosage. — Au contact de l'eau l'anhydride maléique qui n'a pas réagi est hydrolysé en donnant de l'acide maléique suivant la réaction



avec un excès d'hyposulfite la réaction est complète, l'iode disparaissant au fur et à mesure de sa formation.

Réactifs nécessaires pour le dosage. — 1° Solution d'anhydride maléique à 10 g. d'anhydride par litre de dissolvant choisi. Nous avons utilisé le toluène, mais on peut employer d'autres dissolvants que le toluène : l'acétone, le benzène, le xylène.

2° Solution de toluène pur.

3° Solution aqueuse d'hyposulfite de sodium N/10.

4° Solution aqueuse d'iode N/10.

5° Solution aqueuse d'iodure de potassium à 24 %.

6° Solution aqueuse d'iodate de potassium à 4 %.

7° Empois d'amidon.

Mode opératoire. — On peut opérer en ampoules scellées, ou avec un réfrigérant ascendant. Nous avons au cours de nos opérations utilisé la méthode au réfrigérant ascendant.

On pèse dans un petit tube une quantité de matière grasse de l'ordre de 0,3 à 1 g. On introduit le petit tube avec son contenu, dans un ballon à réfrigérant à reflux rodé. On chauffe pendant 15 heures à douce ébullition. Après refroidissement, on rince le réfrigérant sans l'enlever avec 20 cm³ de toluène, puis avec 20 cm³ d'eau. On transvase alors dans un flacon à indice d'iode, on ajoute 15 cm³ d'une solution à 4 % d'iodate de potassium, puis 15 cm³ d'une solution d'iodure de potassium à 24 % et 25 cm³ d'hyposulfite N/10. On agite alors fréquemment et vivement pendant deux heures.

On fait ensuite couler 25 cm³ d'iode N/10 et on titre l'excès par l'hyposulfite N/10.

On fait un essai témoin dans les mêmes conditions, si a est le nombre de cm³ d'hyposulfite N/10 utilisés pour l'essai témoin ;

b est le nombre de cm³ d'hyposulfite N/10 utilisés pour l'essai

p le poids de la prise d'essai en grammes,

$$\text{l'indice de diène est } I_D = \frac{1,27 (a - b)}{p}$$

Au cours de nos opérations sur les huiles soufflées, nous avons toujours utilisé cette méthode.

D'après certains auteurs la détermination de l'indice de diène pour les graisses contenant les oxydriles alcooliques serait faussée par la présence d'oxydriles OH car l'anhydride maléique pourrait réagir sur ces oxydriles.

Les huiles soufflées ayant des indices d'hydroxyles notables ne donneraient pas la véritable valeur de l'indice de diène.

R.-J. BRUCE et P.-G. DENLEY (113) ont donné des preuves qui semblent concluantes et ont montré que dans les conditions où s'effectue l'essai, l'anhydride maléique estérifie partiellement les groupes hydroxyles libres. D'après ces auteurs les huiles soufflées (lin, perilla, soja) présentaient des indices

d'anhydride maléique anormalement élevés. Ils trouvaient également des indices de diène élevés pour des substances hydroxylées telles que l'huile de ricin ou l'acide dioxystéarique.

V.-G. BIEKFARD, F.-G. DOLLEAR et R.-S. MARKLEY (114) opérant sur des huiles de soja soufflées ont montré que les indices de diène augmentaient avec les valeurs croissantes des peroxydes et des indices d'hydroxyle. Ces auteurs ajoutaient que les composés hydroxylés purs ayant des indices de diène initiaux appréciables n'avaient que peu ou pas d'indice de diène après acétylation. Avec l'huile de ricin ces auteurs obtenaient les résultats suivants :

Huile de ricin	10
Huile de ricin acétylée	1

Contrairement aux affirmations précédentes, K.-A. PELIKAN et J.-D. VON MIKUSCH (115) ont trouvé que la méthode de détermination de l'indice de diène n'était pas affectée par les composés hydroxylés et semblait être une méthode tout à fait convenable pour donner des indications relatives aux doubles liaisons conjuguées.

Devant ces différents résultats nous avons jugé qu'il était nécessaire de déterminer tout d'abord les indices de diène des huiles de ricin vierges et des huiles de ricin acétylées.

Sur deux huiles différentes nous avons obtenu les résultats suivants :

Ricin A	1,9
Ricin A acétylé	1,7
Ricin B	5,8
Ricin B acétylé	5,1

Ces résultats semblent montrer que les groupes hydroxyles n'affectent pas ou très peu l'indice de diène et nous avons pensé qu'on pourrait utiliser cet indice pour rechercher au cours du soufflage s'il y avait formation de doubles liaisons conjuguées. Nous avons orienté nos recherches sur les huiles de lin et de bois de Chine.

Une huile de lin du Maroc a été soufflée à la température de 125° pendant 24 heures. Des prélèvements ont été effectués à des intervalles bien déterminés. Sur chaque prélèvement nous avons déterminé les indices de diène et d'hydroxyle. Les résultats du tableau XV ont été obtenus :

TABLEAU XV

<i>Durée du soufflage</i>	0 heure	1 heure	3 heures	6 heures	12 heures	18 heures
Indice de diène	11,8	—	4,75	2,76	1,5	1,16
Ind. d'hydroxyle	0,8	4	8,3	18,1	39	57

Un travail identique a été effectué sur l'huile de bois de Chine. Nous avons obtenu les résultats mentionnés au tableau XVI.

TABLEAU XVI

<i>Durée du soufflage</i>	0 heure	1 heure	3 heures	6 heures	10 heures
Indice de diène	65	53	49	40,3	36
Indice d'hydroxyle	2,2	14,1	23,7	38,8	55,5

De nos résultats nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

1° L'indice de diène ne croît pas au cours du soufflage des huiles. La lecture des tableaux XIII et XIV montre que l'indice de diène décroît alors que l'indice d'hydroxyle croît.

2° Le fait que l'indice de diène décroît au cours du soufflage montrerait bien qu'il n'y a pas eu formation de dérivés stables à doubles liaisons conjuguées.

CHAPITRE VI

L'INDICE DE FIXATION DE BROME

Nous avons déjà indiqué dans la première partie l'avantage que l'on pouvait tirer de ce nouvel indice des corps gras. Nous avons pensé qu'une étude appliquée aux huiles soufflées pouvait présenter un certain intérêt, en particulier, pour mettre en évidence, s'il y avait ou non, formation de composés à doubles liaisons éthyléniques conjuguées au cours du soufflage des huiles.

L'indice de fixation de brome de Meinel est défini comme étant le rapport (exprimé en %) de la quantité de brome fixé par addition à la quantité de brome qui réagit lorsque l'huile est traitée par une solution de brome à 5 % dans l'alcool méthylique.

La bromuration des composés éthyléniques en présence d'alcool méthylique est caractérisée par les propriétés de la solution méthylique elle-même. Cette solution représente un mélange d'alcool méthylique, de brome et d'hypobromite de méthyle.

Quand ce mélange agit sur un dérivé éthylénique on peut obtenir des dérivés mono ou dibromés et de plus des produits d'addition mono et di méthoxylés.

La présence de l'acide bromhydrique au sein de la réaction de bromuration est due en grande partie à la solution méthylique de brome, car à la fixation d'une molécule de méthoxyle sur une double liaison, correspond l'élimination d'une molécule d'acide bromhydrique.

Les doubles liaisons conjuguées réagissent beaucoup plus facilement avec une solution de brome dans l'alcool méthylique qu'avec une solution dans le tétrachlorure de carbone ou l'éther. Par conséquent lorsqu'on sera en présence de composés à doubles liaisons conjuguées on constatera une plus grande quantité d'acide bromhydrique, que dans le cas des composés à doubles liaisons isolées.

La quantité d'acide bromhydrique formée dépend donc de la nature des substitutions qui se sont produites sur les liaisons éthyléniques. On peut donc considérer la réaction de l'alcool méthylique comme un nouvel indice caractérisant les liaisons éthyléniques.

L'indice de fixation de brome ne détermine pas le degré d'insaturation, mais la structure du composé éthylénique.

Pour effectuer le dosage de l'acide bromhydrique formé, nous n'avons pas utilisé le mode opératoire de K. MEINEL ⁽¹¹⁶⁾ qui ne nous a pas donné les résultats annoncés par cet auteur. Nous avons déterminé nos indices de la façon suivante :

I — Préparation de la solution brome alcool méthylique.

On emploie l'alcool méthylique technique, on le fait d'abord bouillir pendant quelques heures en présence d'oxyde de baryum, puis on le distille. On dissout dans 100 g. de méthanol, 5 g. de bromure de calcium et on y ajoute ensuite avec précaution 5 g. de brome. Pendant toutes ces opérations la température ne doit pas dépasser 15 - 20°. Meinel a remarqué que l'addition du bromure de calcium dans la solution méthylique bromée, améliorerait les résultats dans la détermination de l'indice.

II . . Essais sur la solution d'alcool méthylique bromée.

a) *Détermination de la valeur oxydante de la solution alcoolique bromée.*

2,5 cm³ de la solution alcoolique bromée sont versés dans un excès d'une solution acidulée d'iodure de potassium, on dose l'iode libéré par l'hyposulfite N/10. Soit V le nombre de cm³ d'hyposulfite versés.

b) *Détermination de la quantité globale de brome et des ions brome dans la solution alcoolique bromée.* (Essai à blanc).

2,5 cm³ de la solution bromée sont additionnés de 10 gouttes de sulfate d'hydroxylamine, à 30 %, on ajoute 30 cm³ d'eau, 20 cm³ de nitrate d'argent 3N/10 et 2 cm³ d'alun de fer et d'ammonium à 40 %. On titre avec une solution de sulfocyanure d'ammonium 3N/50, soit N le nombre de cm³ de sulfocyanure d'ammonium versés.

III — Essais sur l'huile.

On dissout 5 g. d'huile dans 10 cm³ de tétrachlorure de carbone (inactif avec la solution d'alcool méthylique bromée), on ajoute au moyen d'une burette 10 cm³ de réactif bromé ;

goutte à goutte s'il y a des doubles liaisons conjuguées, plus rapidement s'il n'y en a pas. Après qu'on a ajouté tout le réactif, qui autant que possible ne doit jamais être en excès, on ajoute 20 à 30 cm³ d'eau, on titre ensuite l'acide bromhydrique formé. Dans ce but, on ajoute 20 cm³ de nitrate d'argent 3N/10 (30 dans le cas des composés à doubles liaisons conjuguées) et 2 cm³ d'alun de fer et d'ammonium à 40 %. On titre avec une solution de sulfocyanure d'ammonium 3N/50. Si l'on a versé N₀ cm³ de sulfocyanure d'ammonium pour obtenir la coloration rouge, l'indice de fixation de brome est :

$$I F Br = \frac{(4N - N_0) 333}{20 V}$$

En opérant de cette façon nous n'avons pas éprouvé les difficultés que souligne Meinel dans le cas des doubles liaisons conjuguées, la coloration rouge indiquant la fin de la réaction est nette dans tous les cas.

Nous donnons ici un résumé de quelques résultats obtenus :

Huile de lin	90,2
Huile de ricin	87,7
Huile de soja	89
Huile de Bois de Chine	125,8
Huile de Néou	116,9
Huile de ricin déshydraté	113,9

Nous mettons, en évidence, d'une façon très nette la présence de composés à doubles liaisons conjuguées dans les trois dernières huiles.

Nous avons repris ensuite le travail de K. Meinel sur la recherche des doubles liaisons conjuguées dans les huiles polymérisés thermiquement. Mais avant de commencer cette étude nous avons établi quelles seraient les proportions des substances à liaisons éthyléniques conjuguées dans un mélange de composés à liaisons éthyléniques isolées, capables d'augmenter l'indice de fixation de brome. Nous avons à cet effet préparé des mélanges d'huile de lin et de bois de Chine. Le tableau XVII nous donne les résultats obtenus.

TABLEAU XVII

% Lin	% Bois	Indice de fixation de Brome	
		Calculé	Trouvé
100		—	90,2
95	5	93	98
80	20	97,4	109,9
50	50	108	119,7
25	75	117	122,6
10	90	122,2	124
	100		125,8

D'après ce tableau, les changements de l'indice de fixation de brome sont beaucoup plus sensibles quand le mélange contient beaucoup d'huile lin et peu d'huile de bois, que dans le cas inverse. Nous sommes en accord avec les résultats trouvés par K. Meinel (116).

Nous avons également fait la recherche des doubles liaisons conjuguées sur les standolies. A cet effet nous avons déterminé l'indice de fixation de brome sur 2 standolies d'huile de lin.

L'une provenant d'une huile de lin chauffée 2 heures à 290°, l'autre, provenant de la même huile mais chauffée 12 heures à 290-300°.

Nous avons obtenu les résultats suivants :

Standolie 2 heures	91
Standolie 12 heures	102

Ces résultats, mettent en évidence la présence de doubles liaisons conjuguées dans les standolies obtenues par chauffage de l'huile de lin à l'abri de l'air.

Ces résultats confirment ceux obtenus par K. Meinel.

Application aux huiles soufflées.

Nous avons cherché si la méthode de l'indice de fixation de brome était applicable aux huiles soufflées et notre but était, comme nous l'avons dit au début de ce paragraphe, de mettre en

évidence l'existence ou la non existence de composés à doubles liaisons éthyléniques conjuguées dans les huiles soufflées.

Dans ce but nous avons utilisé des huiles de lin, de soja, de ricin et de bois de chine soufflées, et nous avons opéré de la même façon que pour les huiles ordinaires.

Nous donnons ici un résumé des quelques résultats obtenus :

Lin normal	90,2
Lin soufflé 1 heure à 125°	89,2
» 3 heures à 125°	84,2
» 6 heures à 125°	69,1
» 12 heures à 125°	63
» 4 heures à 150°	77,2
» 10 heures à 150°	62,4
Soja normal	89
Soja soufflé 24 heures à 125°	80
Ricin normal	87,7
Ricin soufflé 27 heures à 125°	71,3
Bois de chine normal	125,8
Bois de chine soufflé 1 heure à 125°	116

Ainsi dans tous les cas nous obtenons pour les huiles soufflées un indice de fixation de brome inférieur à l'indice de l'huile non oxydée. Cet abaissement de l'indice ne nous permet pas de mettre en évidence la présence de composés à doubles liaisons éthyléniques conjuguées, mais il permet de déterminer qualitativement si une huile est oxydée ou non.

Nous avons ainsi mis en évidence un mode nouveau de différenciation des huiles polymérisées thermiquement à l'abri de l'air avec les huiles polymérisées par oxydation.

Ce travail mérite une mise au point que nous nous proposons de réaliser par la suite.

TROISIÈME PARTIE

SOUFFLAGE DE QUELQUES HUILES VÉGÉTALES

CHAPITRE I

SOUFFLAGE DE L'HUILE D'ARACHIDE

L'huile d'arachide, huile non siccative et dont l'indice d'iode est voisin de 85, paraît à première vue peu indiquée pour se laisser épaissir par soufflage. Des essais nous ayant été demandés en vue de l'emploi éventuel de l'huile d'arachide comme huile de graissage, nous avons pensé qu'une étude complète de la question ne serait pas sans intérêt.

Nous avons utilisé pour nos essais une huile d'arachide dont les caractères étaient les suivants :

Densité à 20°	0,9174
Indice de réfraction à 20°	1,4702
Indice d'iode	85,9
Indice de sulfocyanogène	71,7
Indice de sapo	191
Acidité oléique	0,26
Indice de Hehner	94,8

Nous avons soufflé cette huile à 125° par un courant d'air et nous avons fait des prélèvements après 2, 4, 8, 12 et 16 heures de soufflage. Le tableau XVIII rend compte des résultats obtenus.

TABLEAU XVIII. — *Soufflage de l'huile d'arachides à 125°.*

<i>Temps de soufflage</i>	0 h.	2 h.	4 h.	8 h.	12 h.	16 h.
Indice d'iode	85,9	79,5	74,3	68	64,1	61,8
Indice de sulfo- cyanogène	71,7	69	66	59,9	56,5	54,5
Indice de sapo ..	192	193	194,1	198	201	203
Acidité oléique %	0,26	0,55	0,70	1,60	2,3	2,85
Acide oxydés %		0,6	1,26	4,7	7,6	10,1
Indice d'acétyle ..	2,3	8	14,5	25	31	38,5
Peroxydes		9,6	10,3	11,8	10,1	7,8
Densité à 20°	0,9174	0,9205	0,9222	0,9328	0,9399	0,9442
Indice de réfrac- tion à 20°	1,4702	1,4706	1,4712	1,4724	1,4732	1,4738
Viscosité GCS à 61°5	0,166	0,195	0,236		0,456	0,621
Poids moléculaire	742	768	795	863	940	1002
Réfractivité spécifique	0,3042	0,3034	0,3032	0,3004	0,2985	0,2974
Réfractivité moléculaire	225,7	233,0	241,0	259,2	280,5	298

Nous avons suivi au cours du soufflage la valeur de la réfractivité spécifique, valeur qui a déjà été utilisée par certains auteurs (117), pour étudier le degré de polymérisation des huiles. La réfractivité spécifique décroît au cours du soufflage.

MECANISME DE L'OXYDATION.

L'huile que nous avons employée est constituée par les acides insaturés suivants : l'acide linoléique (à deux doubles liaisons) et l'acide oléique (à une seule double liaison). Or nous avons vu que l'iode est fixé par toutes les doubles liaisons. Le radical sulfoeyanogène se fixe sur la liaison éthylénique de l'acide oléique et la double liaison 9-10 de l'acide linoléique.

H. REYBAUD (118) a montré au cours d'un travail sur l'hydrogénation de l'huile d'arachide que le phénomène était sélectif (c'est-à-dire que l'hydrogénation se portait d'abord sur la

double liaison 12-13 de l'acide linoléique et que ce dernier se transformait en acide oléique).

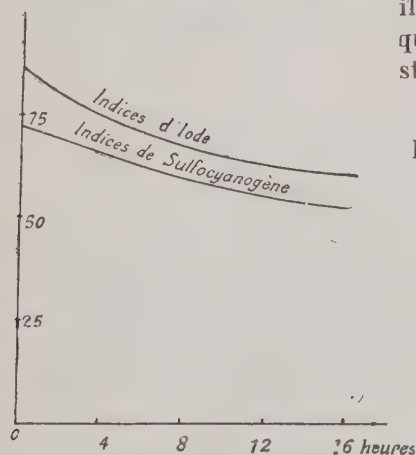
Pour suivre cette transformation l'auteur avait déterminé les indices d'iode et de sulfocyanogène au cours de l'hydrogénation. Voici quelques chiffres déterminés par l'auteur.

<i>Durée d'hydrogéné- tion</i>	<i>Indice d'Iode</i>	<i>Indice de sulfocya- nogène</i>
0 heure	87,1	69,2
2 heures	82,2	69,5
4 heures	77,7	69,6
6 heures	72,6	65
8 heures	67,9	63,4
10 heures	65	63
12 heures	61,4	59
14 heures	58,4	58,1

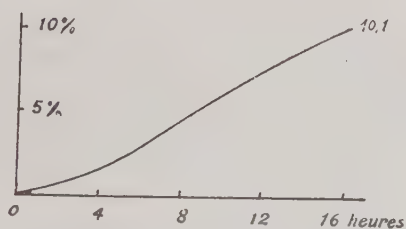
On remarque qu'au début de l'hydrogénation, l'indice de sulfocyanogène est constant, l'indice d'iode décroît. Ce qui explique bien la transformation de l'acide linoléique en acide oléique.

A partir de 14 heures d'hydrogénation les indices d'iode et de sulfocyanogène sont égaux et décroissent en même temps, il ne reste plus que de l'acide oléique qui se transforme en acide stéarique.

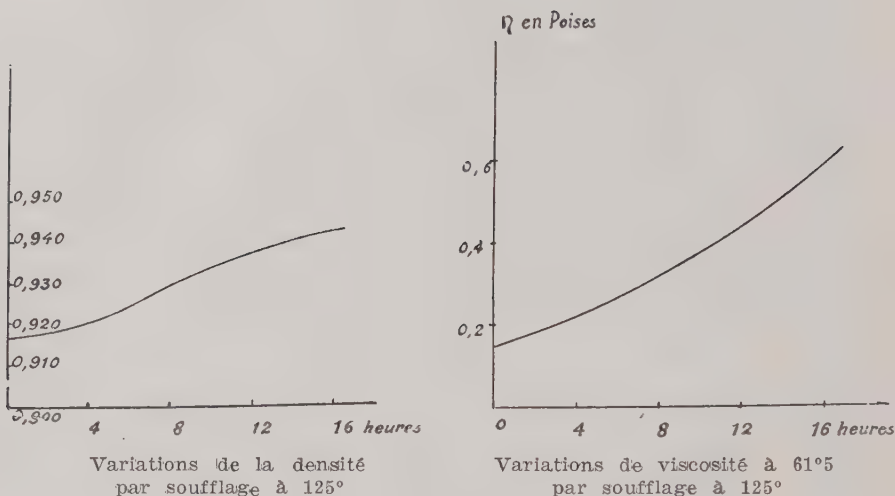
Dans le cas du soufflage
l'examen des courbes (figure 8)



Soufflage de l'huile d'arachide
à 125°



Variations du taux d'acides oxydés
par soufflage à 125°

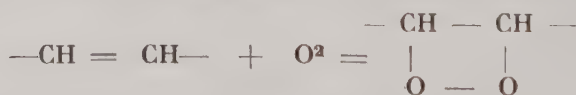


représentant les variations des quelques caractères en fonction de la durée du soufflage permet de tirer certaines conclusions.

Dès le début de l'oxydation l'indice d'iode rhodanométrique décroît puisqu'au bout de 4 heures de soufflage il a une valeur de 66 ce qui correspond à une diminution de 5,7 unités.

L'indice d'iode de son côté décroît aussi, au bout du même temps de soufflage sa valeur est de 74,3, soit une diminution de 11,6 unités.

Ces diminutions des indices d'iode et d'iode rhodanométrique sont dûes à la formation des peroxydes sur les doubles liaisons qui se font vraisemblablement suivant le schéma :



et que nous avons mis en évidence quantitativement.

D'après nos résultats le phénomène de la saturation des doubles liaisons par formation de peroxydes ne semble pas être un phénomène sélectif. Les deux doubles liaisons de l'acide linoléique sont certainement oxydées en même temps puisque l'indice de sulfocyanogène subit un abaissement après deux heures de soufflage.

Pour mettre en évidence ce phénomène d'une façon plus certaine nous avons soufflé 200 gr. d'huile d'arachide dans les

mêmes conditions et nous avons prélevé des échantillons après 1/4 d'heure, 1/2 heure, 1 heure, 2 heures, 3 heures et 5 heures de soufflage.

Le tableau ci-dessous donne les résultats obtenus.

<i>Temps de soufflage</i>	0 h.	15 m.	30 m.	1 h.	2 h.	3 h.	5 h.
Indice d'iode	85,9	84,7	83,6	82	79,5	75,2	69,7
Indice de sulfocyanogène	71,7	70,8	69,5	68,5	66	64,7	61

Ces chiffres montrent bien que l'indice d'iode rhodanomérique décroît dès que l'oxydation par soufflage se manifeste et laisse supposer que l'oxydation se porte aussi bien sur la double liaison en 12-13 que sur celle en 9-10 de l'acide linoléique. Ceci prouve par conséquent que le phénomène d'oxydation n'est pas sélectif.

Nos expériences ne permettent cependant pas d'affirmer si l'acide linoléique s'oxyde plus vite que l'acide oléique.

Toutefois d'après l'allure générale des courbes de la figure 8 il paraîtrait que les acides linoléiques et oléiques disparaissent en même temps. Après 4 heures de soufflage les deux courbes d'indice d'iode et de sulfocyanogène sont sensiblement parallèles.

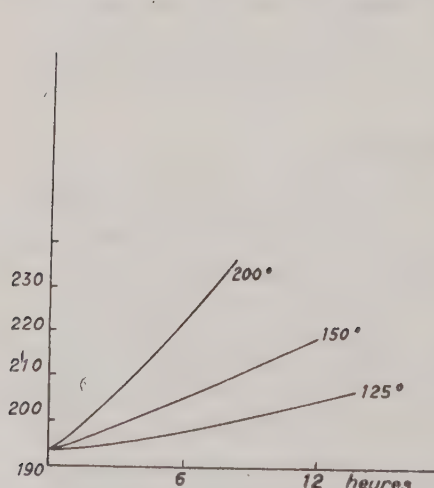
INFLUENCE DE LA TEMPERATURE

Au cours du soufflage l'accroissement de poids moléculaire est relativement faible, ce qui est confirmé par une légère augmentation de la viscosité. D'autre part, le pourcentage peu élevé des acides oxydés après 16 heures de soufflage montre bien qu'à 125° l'oxydation de l'huile d'arachide par soufflage n'est pas très marquée, aussi avons-nous essayé de souffler l'huile à des températures plus élevées.

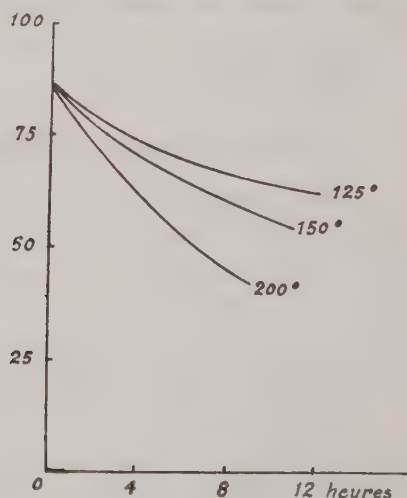
Les tableaux XIX et XX résument les résultats obtenus aux températures de 150° et 200°.

TABLEAU XIX — Huile d'arachide soufflée à 150°

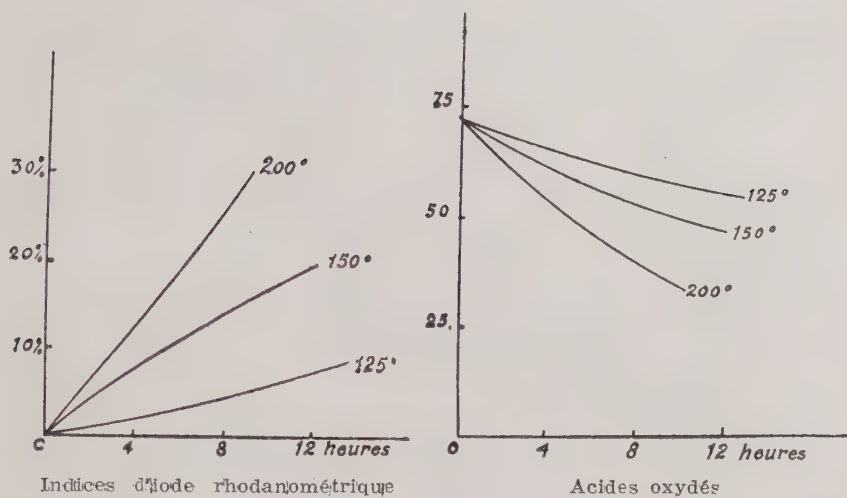
<i>Temps de soufflage</i>	0 heures	4 heures	8 heures	16 heures
Indice d'iode	85,9	71	61,5	51
Indice de sulfocyanogène	71,7	61	54	45,9
Indice de sapo	192	200	207	216
Acidité	0,26	1,2	2,06	3,55
Acides oxydés	—	8 %	14 %	22,8 %
Indice d'acétyle	2,3	—	86,5	—
Peroxydes	0	15,8	17,6	01,3
Densité à 20°	0,9174	0,9355	0,9462	0,9614
Indice de réfraction à 20°	1.4702	1.4732	1,4747	1,4767
Viscosité à 61°,5	0,166	0,380	0,774	1,673
Poids moléculaire	742	940	1160	1390
Réfractivité spécifique	0,3042	0,2999	0,2973	0,2937
Réfractivité moléculaire	225,7	281,9	344,8	408,2



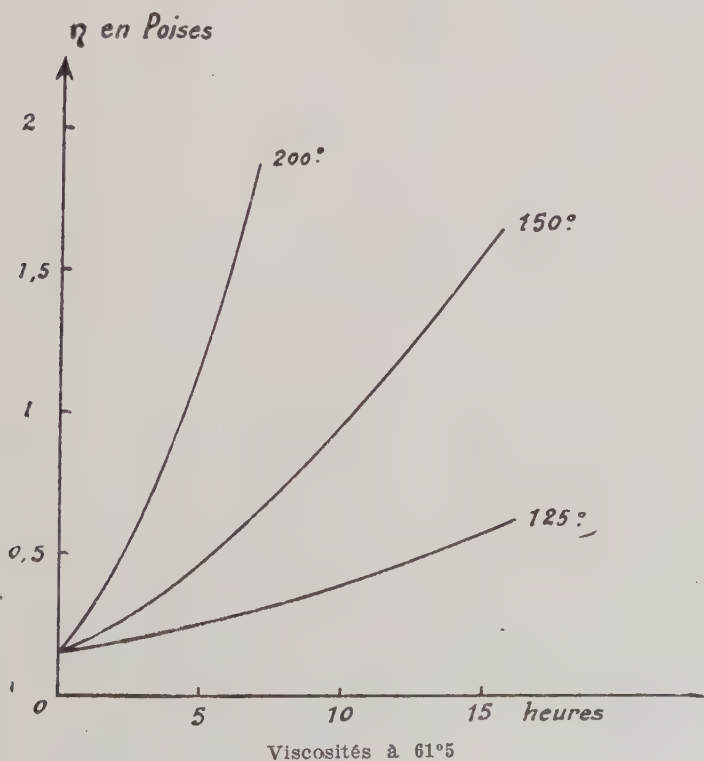
Indices de saponification



Indices d'iode



Les courbes des figures 9 et 10 permettent de comparer les soufflages effectués aux trois températures.



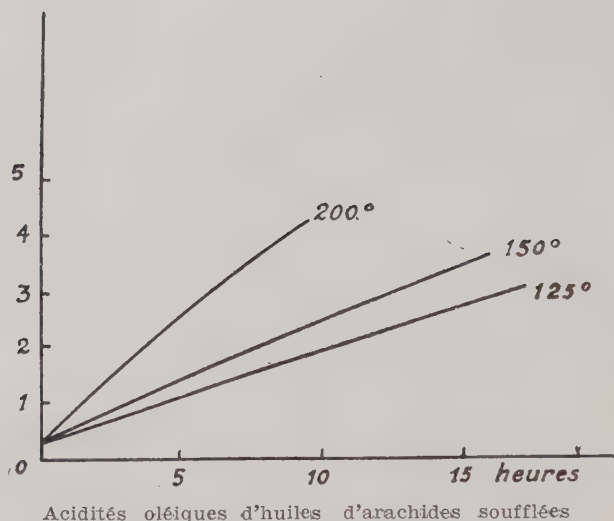


TABLEAU XX — Huile d'arachide soufflée à 200°

Temps de soufflage	0 heures	4 heures	7 heures	9 heures
Indice d'iode	85,9	62	50,6	42,7
Indice de sulfocyanogène	71,7	54	43,9	37,5
Indice de sapo	192	207	219,7	227,4
Acidité	0,26	2,05	2,8	3,95
Acides oxydés	—	11,7 %	22,1 %	30,3 %
Indice d'acétyle	2,3	—	81	—
Péroxydes	—	11,1	—	6
Densité à 20°	0,9174	0,9481	0,9649	0,9816
Indice de réfraction à 20°	1,4702	1,4745	1,4775	1,4800
Viscosité à 61°,5à	0,166	0,896	1,88	7,60
Poids moléculaire	742	1085	1430	1725
Réfractivité spécifique	0,3042	0,2966	0,2931	0,2894
Réfractivité moléculaire	225,7	321,8	419,1	499,2

Pour mieux nous rendre compte de l'influence de la température sur le soufflage, nous avons comparé les résultats obtenus après 4 heures de soufflage aux différentes températures. Le tableau XXI représente l'ensemble des chiffres.

TABLEAU XXI — *Durée du soufflage 4 heures.*

	<i>Huile initiale</i>	<i>Huile Soufflée à 125°</i>	<i>Huile Soufflée à 150°</i>	<i>Huile Soufflée à 200°</i>
Indice d'iode	85,9	74,3	71	62
Indice de sulfocyanogène	71,7	66	61	54
Indice de sapo	192	194,1	200	207
Acidité	0,26	0,7	1,2	2,05
Acides oxydés	0	1,6 %	10 %	11,7 %
Péroxydes	0	10,3	15,8	11,1
Densité à 20°	0,9174	0,9222	0,9355	0,9480
Indice de réfraction ..	1,4702	1,4712	1,4732	1,4745
Viscosité à 61°,5	0,166	0,236	0,380	0,896
Poids moléculaire	742	795	940	1085

L'examen de ce tableau montre que pour une même durée de soufflage, une augmentation de 25° de la température, augmente la viscosité de 15CP environ entre 125 et 150°, et 25 CP entre 150 et 200°.

L'examen des tableaux XVIII, XIX et XX montre que la teneur en peroxydes varie au cours du soufflage quelle que soit la température. Elle passe par un maximum, puis décroît ; mais si on compare la teneur en peroxydes, pour un même soufflage avec l'accroissement de viscosité, on remarque qu'au moment où le taux de peroxydes décroît la viscosité augmente plus rapidement ; cette observation permet de supposer que la polymérisation se fait bien par l'intermédiaire des peroxydes. Au début du soufflage il y aurait formation de peroxydes, puis ceux-ci évolueraient en donnant naissance à de plus grosses molécules d'après un des schémas décrits dans la première partie de notre travail.

Nous verrons que pour l'huile de lin le phénomène est plus caractéristique.

On remarque également qu'au soufflage effectué à 150° correspond la teneur la plus élevée en peroxydes. On peut expliquer ce phénomène de la façon suivante :

A la température de 125°, l'oxydation est peu marquée et la formation des peroxydes est faible.

A la température de 150°, l'oxydation est plus vive et la teneur en peroxydes est sensiblement plus élevée.

A la température de 200°, l'oxydation favorise la formation de peroxydes, mais cette température favorise aussi le phénomène de polymérisation par l'intermédiaire des peroxydes, ce qui expliquerait l'accroissement rapide de la viscosité et le très faible pourcentage de peroxydes après 9 heures de soufflage.

La formation de peroxydes au cours de l'oxydation de l'huile d'arachide avait été déjà mise en évidence ⁽¹¹⁹⁾, mais nous n'avons pas rencontré dans la littérature une étude du soufflage de l'huile d'arachide.

LA VISCOSITE DES HUILES D'ARACHIDES SOUFFLEES

Une étude relative à la viscosité des huiles d'arachide soufflées était nécessaire afin de nous rendre compte des possibilités d'emploi de l'huile d'arachide comme lubrifiant.

Notre étude se compose de trois parties :

1° *Etude des courbes de viscosités de différents échantillons d'huiles soufflées et relation de la viscosité avec l'acidité correspondante ;*

2° *Préparation et étude d'huiles compoundées ;*

3° *Variations de la viscosité avec le temps.*

I. — ETUDE DES COURBES DE VISCOSITE.

Nos études de viscosité ont porté sur deux sortes d'huiles soufflées :

a) Huiles provenant des échantillons précédemment étudiés ;

b) Huiles soufflées à l'oxygène, préparées au cours d'essais semi-industriels effectués dans une usine.

A) Le tableau XXII donne les valeurs des viscosités déterminées au moyen du viscosimètre Baume aux températures de 35°,

61°5, 80° et 100° ainsi que les rapports $\frac{\eta_{50} \text{ et } \eta_{80}}{\eta_{100}}$.

Les courbes représentant les variations de la viscosité en fonction de la température sont indiquées à la figure 11.

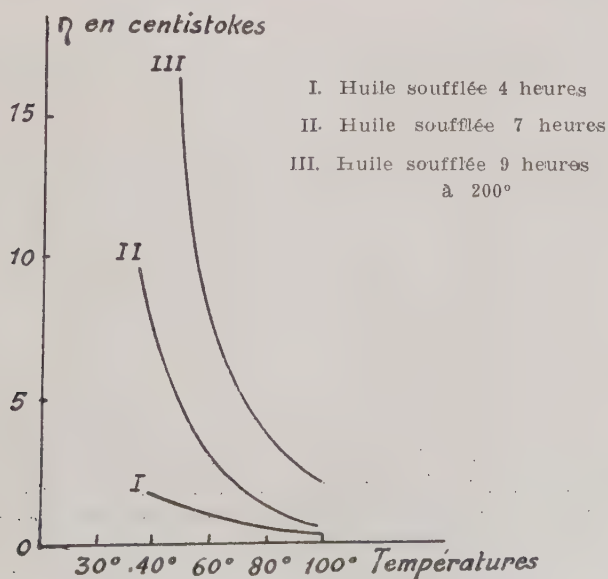
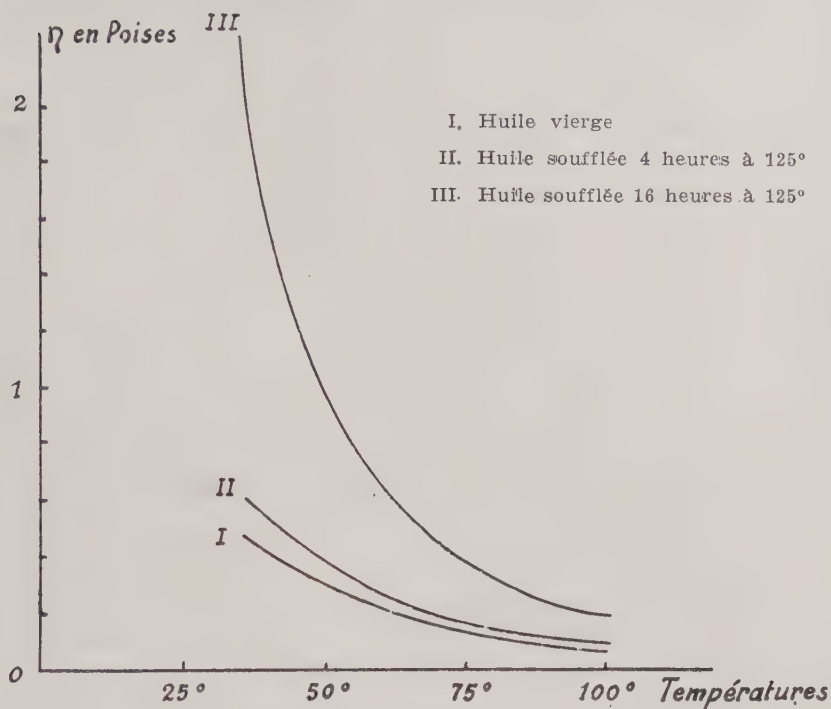


TABLEAU XXII

	<i>Huile vierge</i>	<i>Huile soufflée 4 h. à 125°</i>	<i>Huile soufflée 16 h. à 125°</i>	<i>Huile soufflée 4 h. à 200°</i>	<i>Huile soufflée 7 heures à 200°</i>	<i>Huile soufflée 9 heures à 200°</i>
35°	0,488	0,643	2,28	2,54	10,1	
61°	0,200	0,236	0,621	0,896	2,6	7,60
80°	0,100	0,150	0,318	0,382	1,19	3,8
100°	0,077	0,089	0,198	0,306	0,623	1,8
η_{50}						
η_{100}	3,24	4,29	5	4,57	6,9	9,3
η_{80}						
η_{100}	1,42	1,68	1,60	1,31	1,91	2,11

La lecture de ce tableau montre que la valeur du rapport η_{50} — croît avec la durée de soufflage de l'huile et passe de 3,24 à 5 η_{100} pour les huiles soufflées à 125° et de 3,27 à 9,3 pour les huiles soufflées à 200°.

D'autre part, comparons les viscosités des huiles soufflées à diverses températures avec les acidités correspondantes. (Nous nous servirons des courbes de la figure 10).

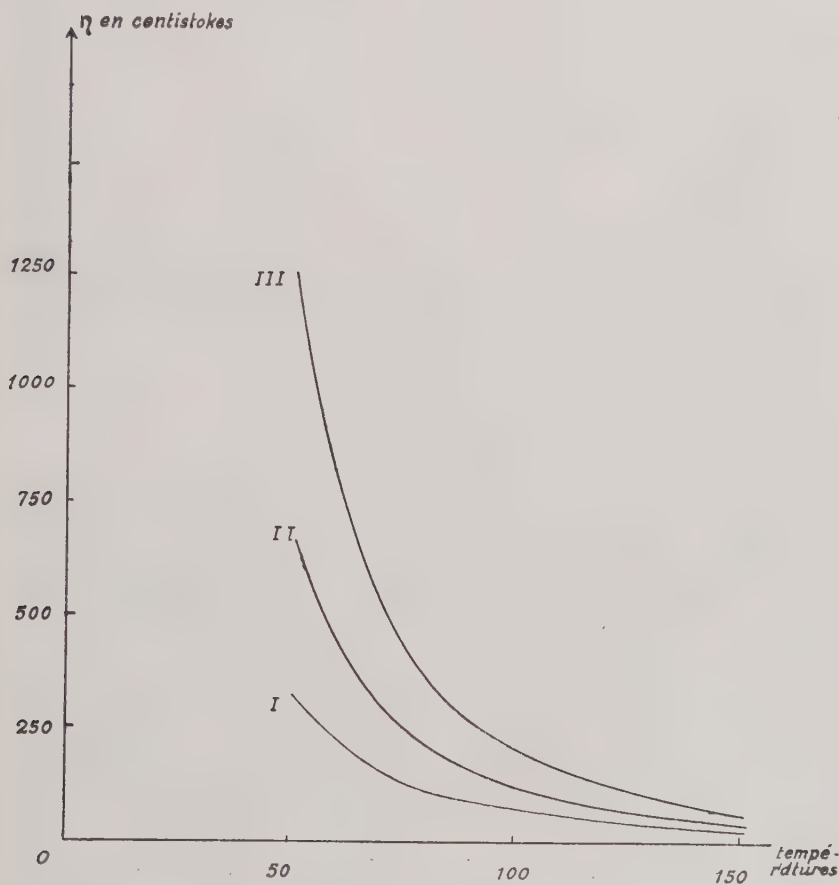
Prenons, par exemple, la viscosité de 0,621 CGS obtenue après 16 heures de soufflage à 125°. Pour obtenir les mêmes viscosités à 150° et 200° il faut respectivement souffler 7 heures et 3 heures. Les acidités oléiques correspondantes sont :

2,85 pour l'huile soufflée à 125°,
 1,80 » » » » 150°,
 1,5 » » » » 200°.

Par conséquent pour une même valeur de la viscosité plus la température de soufflage est élevée, moins le taux d'acidité oléique est grand. Or, les huiles lubrifiantes doivent avoir de faibles acidités oléiques. On aurait donc intérêt, dans le cas de l'huile d'arachide, à effectuer le soufflage à des températures comprises entre 150 et 200°.

B) Nous avons pu avoir à notre disposition des huiles d'arachide soufflées industriellement. Ces huiles étaient soufflées à une température de 135° environ par un courant d'oxygène.

Les mesures des viscosités sur les huiles soufflées 4 heures, 5 heures, 6 heures et 7 heures exprimées en centistokes sont résumées dans le tableau XXIII. Les courbes correspondantes sont tracées sur la figure 12.



Viscosités des huiles d'arachides
soufflées à l'oxygène

- I. Soufflée 4 heures à 135°
- II. Huile soufflée 5 heures à 135°
- III. Huile soufflée 6 heures à 135°

TABLEAU XXIII

	<i>Huile soufflée</i> 4 heures	<i>Huile soufflée</i> 5 heures	<i>Huile soufflée</i> 6 heures	<i>Huile soufflée</i> 7 heures
50°	320	700	1250	4000
61°	195	415	760	2100
80°	100	195	355	840
100°	60	103	200	417
150°	20	31	58	103
η_{50}				
—	5,33	6,79	6,25	9,59
η_{100}				
η_{80}				
—	1,66	1,89	1,77	2,01
η_{100}				

Nous remarquons que pour les huiles fortement soufflées
 η_{50}
les rapports $\frac{\eta_{50}}{\eta_{100}}$ sont particulièrement élevés.

II. — HUILES COMPOUNDEES.

Nous avons pensé utiliser les huiles soufflées à l'oxygène pour préparer des huiles compoundées.

Comme nous l'avons vu dans la première partie, les huiles végétales soufflées sont solubles dans les huiles minérales et conviennent très bien en raison de leur viscosité élevée, pour augmenter la viscosité des huiles minérales.

Pour préparer des huiles compoundées à l'arachide, nous avons utilisé deux huiles minérales industrielles, un brut asphaltique et un brut naphthénique, et nous avons préparé des mélanges en utilisant successivement 15 et 29 pour cent d'huile soufflée 6 heures à l'oxygène.

Après huit jours, les huiles asphaltiques et naphthéniques à 20 % étaient parfaitement limpides, ainsi que l'huile asphaltique à 15 %. Mais l'huile naphthénique compoundée à 15 % déposait. Après un an, les trois premières huiles étaient toujours fluides, ce qui montre bien que l'huile d'arachide soufflée est susceptible d'entrer dans la composition d'huiles compound et de donner des produits stables.

La mesure des viscosités des huiles compoundées nous a donné les résultats résumés dans les tableaux XXIV et XXV.

TABLEAU XXIV

<i>Température</i>	<i>Huile asphaltique</i>	<i>Huile compoundée à 15 %</i>	<i>Huile compoundée à 20 %</i>
35°	6,11	123,21	150,90
50°	33,2	54,5	61,3
56°	24,4	42,18	47,73
61°5	20,62	35,5	41,07
80°	10,20	16,23	18,71
100°	6,11	9,16	10,12
η_{50}			
η_{100}	5,43	5,94	6,05
η_{80}			
η_{100}	1,66	1,77	1,84

TABLEAU XXV

<i>Température</i>	<i>Brut naphlénique</i>	<i>Huile compoundée à 20 %</i>
35°	78,81	155,3
50°	38,5	69,5
56°	27,12	51,06
61°5	22,9	43,29
80°	11,65	19,86
100°	6,8	11,26
η_{50}	1,71	1,76
η_{100}		
η_{80}		
η_{100}	5,66	6,17

III. — VARIATION DE LA VISCOSITÉ DES HUILES SOUFFLÉES AVEC LE TEMPS.

Un caractère bien connu des huiles soufflées est l'épaississement qu'elles continuent à acquérir après le soufflage. Pour bien mettre en évidence ce phénomène dans le cas des huiles d'arachides soufflées, nous avons procédé à une étude des variations de viscosité avec le temps.

Nous avons tout d'abord suivi les viscosités de l'huile d'arachide soufflée 7 heures à 200°. Les résultats suivants ont été obtenus en exprimant les viscosités en centistokes mesurées à la température de 61°,5.

0 heure après soufflage		200,2 centistokes
24 »	»	200,2 »
3 jours	»	201,3 »
8 »	»	204,6 »
1 mois	»	217,2 »
5 »	»	277,2 »

Sur d'autres échantillons les viscosités ont été déterminées à différentes époques. Avec les huiles soufflées à l'oxygène, les résultats sont résumés dans le tableau XXVI.

TABLEAU XXVI

<i>Arachide soufflée</i>	<i>A l'arrêt du soufflage</i>	<i>14 mois après</i>	<i>Augmentation</i>
1 heure	31,3	36,8	5,5
2 heures	75,9	129,8	53,9
3 heures	113,3	170,5	57,2
4 heures	176	242	66
5 heures	415	526	111
6 heures	760	960	200

Pour l'huile soufflée 6 heures, les viscosités ont été mesurées à d'autres températures. Nous avons obtenu les résultats suivants résumés dans le tableau XXVII.

TABLEAU XXVII

	<i>A l'arrêt du soufflage</i>	<i>14 mois après</i>	<i>Augmentation</i>
61°,5	760	960	200
80°	355	500	145
100°	200	250	50
η_{80}			
η_{100}	2,68	2	

Cette augmentation de viscosité avec le temps peut être attribuée à diverses causes. En particulier, on peut supposer que l'oxydation continue à évoluer lentement avec le temps, ou bien qu'un réarrangement moléculaire s'effectue après le soufflage. Deux hypothèses que nous n'avons pas vérifiées au cours de notre étude, mais que nous nous proposons de préciser dans des recherches ultérieures.

De toute façon, cette augmentation de la viscosité avec le temps est importante au point de vue lubrification et pose de graves problèmes dans l'emploi de l'huile d'arachide soufflée non compoundée comme lubrifiant.

CHAPITRE II

SOUFFLAGE DE L'HUILE DE SOJA

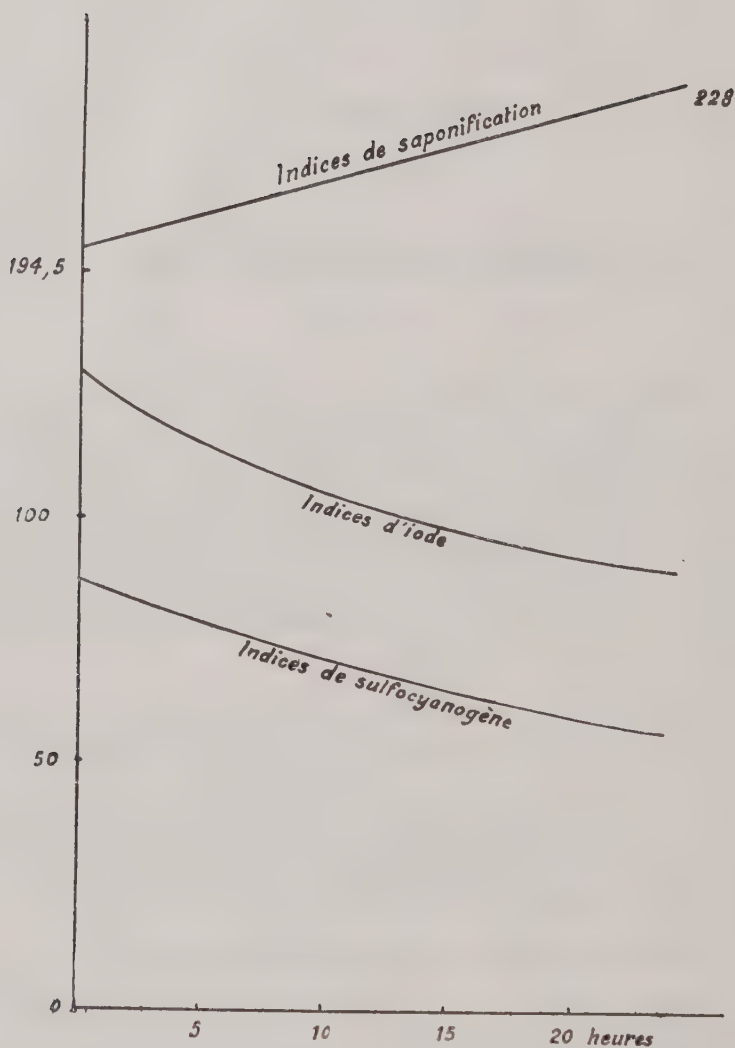
L'huile de soja se classe parmi les huiles demi-siccatives et l'insaturation de cette huile, dont l'indice d'iode est voisin de 130, permet de supposer que par oxydation elle s'épaissira d'une façon sensible. Du reste, comme nous l'avons déjà fait remarquer, l'huile de coton soufflée est utilisée depuis longtemps dans l'industrie des lubrifiants et l'insaturation de cette dernière est voisine de celle du soja. L'huile de soja soufflée peut être utilisée dans l'industrie des encres d'imprimerie (6).

L'huile de soja est surtout constituée par des glycérides oléique et linoléique et contient très peu d'acide linoléique.

Nous avons soufflé 600 gr. d'huile, à 125°, et des prélèvements ont été effectués après 1 heure, 3 heures, 6 heures, 12 heures et 24 heures de soufflage. L'huile que nous avons utilisée pour notre étude avait les caractères suivants :

Densité à 20°	0,9256
Indice de réfraction à 20°	1,4760
Viscosité à 61°,5	0,146
Indice d'iode	128,5
Indice d'iode rhodanométrique	86
Indice d'hexabromures	2,9
Acidité	3,9

L'étude du soufflage de l'huile est résumée dans le tableau XXVIII et à la figure 13.



Variations des indices de l'huile de soja par soufflage à 125°

L'examen des courbes d'indice d'iode et de sulfocyanogène permet d'affirmer, comme dans le cas de l'huile d'arachide, que le phénomène n'est pas sélectif. Le fait que l'indice d'iode rhodanométrique varie de 7,8 unités pendant les trois premières heures de soufflage, indique une oxydation de la double liaison 12-13 de l'acide linoléique. Ici encore, nous ne pouvons pas affirmer si le phénomène d'oxydation affecte d'abord l'acide linoléique, puis l'acide oléique. Comme dans le cas de l'huile d'arachide, le fait que les courbes représentant les variations des indices d'iode et

de sufocyanogène en fonction de la durée du soufflage sont parallèles, permet de supposer que l'oxydation se porte aussi bien sur l'acide à deux doubles liaisons que sur l'acide à une seule double liaison.

TABLEAU XXVIII. --- Soufflage de l'huile de soja à 125°

<i>Temps de soufflage</i>	<i>0 h.</i>	<i>1 h.</i>	<i>3 h.</i>	<i>6 h.</i>	<i>12 h.</i>	<i>24 h.</i>
Indice d'iode.	128,5	125	118,5	113,2	101,2	78,6
Indice de sufocyanogène.	86	81	78,2	77	68	55,5
Indice de saponification	194,5	196,5	198	202	211	228
Acidité	3,9	4	4,2	4,3	4,3	6,7
Acides oxydés		0,95	1,35	3,63	14,2	20,7
Densité à 20°.	0,9256	0,9279	0,9330	0,9387	0,9580	0,9833
Indice de réfraction à 20°	1,4760	1,4763	1,4766	1,4776	1,4805	1,4846
Viscosité à 161°5.	0,146	0,164	0,175	0,211	0,585	5,45

Nous avons comparé nos résultats à ceux obtenus par HUNG YUAN-CHANG et TEH HUI-CHANG ⁽⁶⁾. Ces auteurs ont poussé le soufflage de l'huile de soja jusqu'à la formation d'une gelée ; ils obtenaient alors un indice d'iode de 82 et une densité de 0,9829.

Au bout de 24 heures de soufflage, nous avons obtenu une huile visqueuse dont la densité était de 0,9833 et l'indice d'iode de 78,6.

Nos résultats semblent donc en accord avec ceux obtenus déjà par d'autres auteurs.

CHAPITRE III

SOUFFLAGE DE L'HUILE DE COLZA

L'huile de colza que nous avons employée pour faire notre étude avait les caractères physiques et chimiques suivants :

Densité à 20°	0,9152
Indice de réfraction à 20°	1,4734
Indice de saponification	176
Indice d'iode	101,5
Indice d'iode rhodanométrique	78
Indice d'hexabromures	14,1 %
Acidité oléique	0,99
Indice d'acétylation	36,5

L'indice d'acétylation élevé indique que l'huile de colza dont nous nous sommes servis était vieille.

Le soufflage a été fait à 125° et des prélèvements ont été effectués après 1 heure, 3 heures, 6 heures, 12 heures, 24 heures, 36 heures et 42 heures de soufflage. Au bout de 42 heures, on obtenait un gel sur lequel nous n'avons pu faire que quelques déterminations. L'huile ainsi obtenue était insoluble dans le tétrachlorure de carbone et le chloroforme, aussi n'avons-nous pas déterminé les indices d'iode et de sulfocyanogène.

Nous avons étudié le soufflage complet de l'huile. Le tableau XXIX donne le résumé des résultats obtenus.

TABLEAU XXIX. — Soufflage de l'huile de colza à 125°

<i>Temps de soufflage</i>	<i>0 h.</i>	<i>1 h.</i>	<i>3 h.</i>	<i>6 h.</i>	<i>12 h.</i>	<i>24 h.</i>	<i>36 h.</i>	<i>42 h.</i>
Indice de sapo	176	178	182	189	200,5	217,5		
Indice d'iode	101,5	98,5	93,2	87,2	74	60,5	54,2	—
Indice de sulfocyanogène .	78	76	72,5	66,8	55,5	42,3	36,5	—
Indice d'hexabromures	14,2 %	13 %	9,1 %	5,5 %	0,5 %	—	—	—
Acides oxydés	0,8 %	1,12 %	1,25 %	4 %	14 %	22,5 %	31 %	33,7 %
Acides non oxydés	—	94,3 %	91 %	86 %	75 %	61 %	54,6 %	50,9 %
Indice d'iode acides concrets.	63	62,5	63	61,9	57,3	53,5	25,3	21,5
Indice d'acétyle	36,5	41,4	49,5	59,4	80,5	105	119	—
Acidité	0,99			1,67	3,51	4,7		
Densité à 20°	0,9152	0,9180	0,9225	0,9322	0,9499	0,9745	0,9871	
Indice de réfraction à 20° ..	1,4734	1,4736	1,4739	1,4747	1,4767	1,4800	1,4815	gel
Viscosité CGS à 61°5	0,185	0,203	0,236	0,388	1,126	3,597	32,066	gélifiée
Réfractivité spécifique	0,3067	0,3058	0,3045	0,3018	0,2972	0,2915	0,2879	—

Nous avons comparé nos résultats à ceux donnés par divers auteurs. THOMSON et BALLANTYNE ⁽¹²⁰⁾ trouvent sur une huile de colza soufflée respectivement 5 heures et 20 heures les résultats suivants résumés au tableau XXX

TABLEAU XXX

	<i>Huile originale</i>	<i>Soufflée 5 h.</i>	<i>Soufflée 20 h.</i>
Densité à 15°5 .	0,9141	0,9257	0,9615
Acidité oléique .	5,1	5,01	7,09
Indice de sapo .	173,9	183	194
Indice d'iode ..	100,5	88,4	63,2

PROCTER et HOLMES ⁽¹²¹⁾ sur une huile de colza soufflée à 100° donnent les résultats du tableau XXXI

TABLEAU XXXI

<i>Soufflage en heures</i>	<i>Densité</i>	<i>Indice de réfraction</i>	<i>Indice d'iode</i>
0	0,911	1,4748	120 (?)
3	0,913	1,4749	97
6	0,913	1,4750	94
12	0,913	1,4751	89
24	0,922	1,4758	86

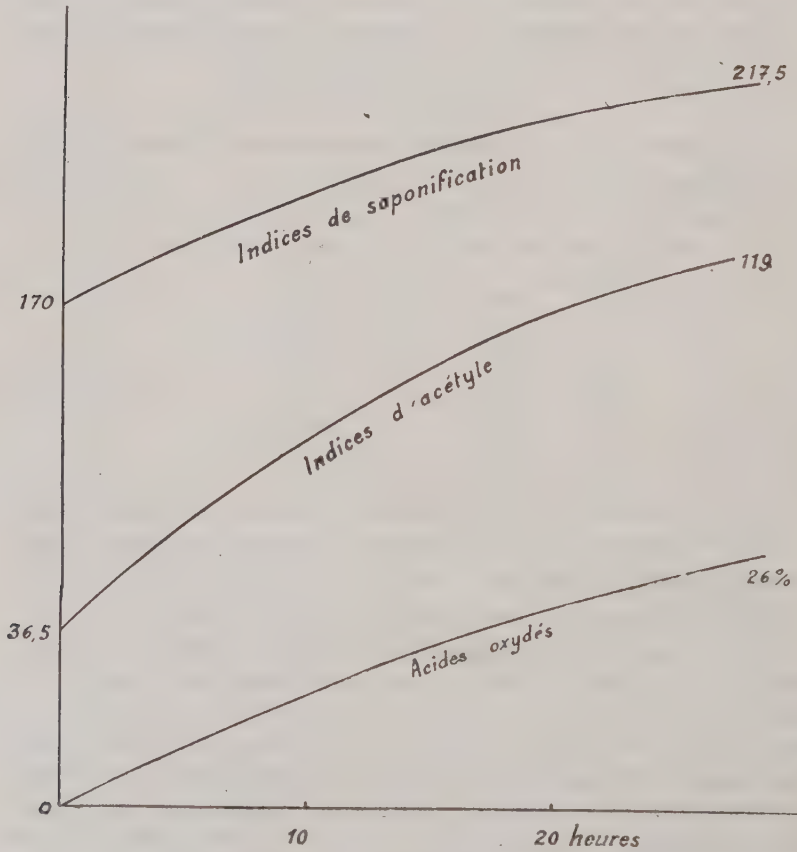
B.-P. CALDWELL et R.-B. PRICE ⁽³⁾, sur une huile de colza soufflée à 150° donnent les résultats du tableau XXXII

Ces derniers admettent qu'au début du soufflage les caractères ne changent pas, ce qui correspondrait à une période d'induction. Ces résultats sont en désaccord avec les nôtres, et en désaccord avec ceux de THOMSON et BALLANTYNE, PROCTER et HOLMES, et L. MARGAILLAN ⁽⁸⁾, puisque après 6 heures de soufflage nous avons un abaissement d'indice d'iode de 13,3 unités, THOMSON et BALLANTYNE 12,1 unité pour 5 heures de soufflage, alors que B.-P. CALDWELL et R.-B. PRICE n'obtiennent pas de différence ; ceci est peut-être dû à la présence de composés

TABLEAU XXXII

<i>Soufflage en heures</i>	<i>Densité 40°</i>	<i>Indice de réfraction</i>	<i>Indice de sapo.</i>	<i>Indice d'iode</i>	<i>Acidité</i>
1	0,8999	1,4730	173	95,3	
3	0,8999	1,4730	174	95,6	
6	0,9000	1,4730	173,8	96,1	2,17
12	0,9044	1,4737	177,4	91,2	2,62
24	0,9490	1,4800	193	66,1	7,96

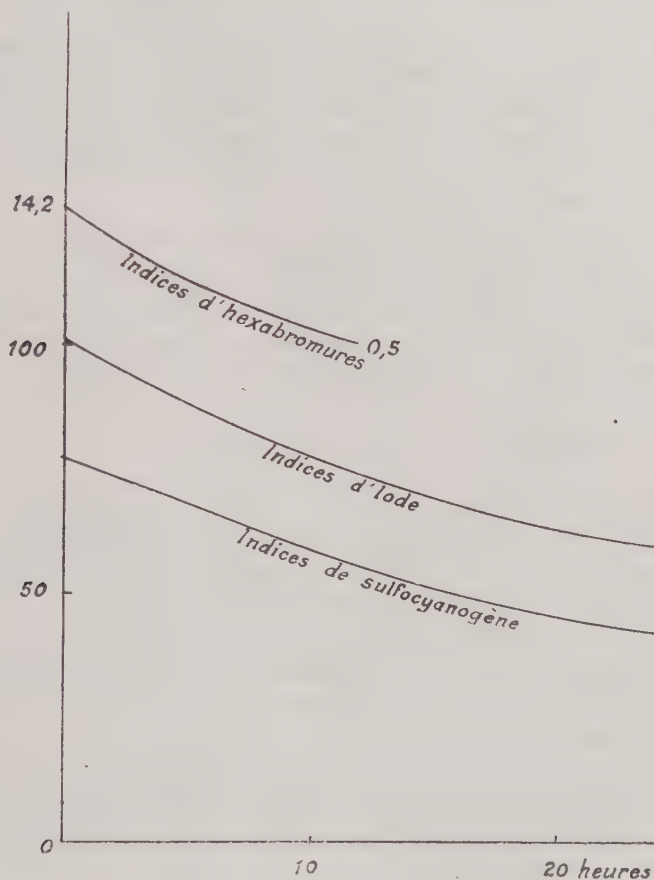
antioxygènes présents dans l'huile même qui a servi à leurs essais.



Variations des indices de l'huile de colza par soufflage à 125°

Nos résultats sont en accord avec ceux trouvés par THOMSON et BALLANTYNE, PROCTER et HOLMES et L. MARGAILLAN.

Les courbes des figures 14 et 15 indiquent l'allure générale de certains phénomènes au cours du soufflage.



Variations des indices de l'huile de colza par soufflage à 125°

METHODE PERMETTANT DE DISTINGUER LES HUILES DE CRUCIFERES PARMI LES HUILES VEGETALES SOUFFLEES

La question a été souvent posée de savoir si une huile végétale soufflée est bien une huile de colza et le problème présente un intérêt particulier au point de vue douanier.

Les huiles de crucifères et par conséquent les huiles de colza sont principalement constituées par de l'acide érucique, acide concret en C²² possédant une double liaison éthylénique. Cet acide donne des sels de plomb insolubles dans l'éther sul-

furique et dans l'alcool, la séparation des acides fluides et concrets par la méthode de Tortelli et Ruggiéri ou celle de Twitchell donne par suite des acides concrets présentant un indice d'iode élevé. Grâce à cette propriété est-il possible de reconnaître une huile de colza soufflée ?

Le problème a été abordé une première fois en 1936 au Laboratoire National des Matières Grasses ⁽¹²²⁾, l'auteur a constaté qu'au cours du soufflage de l'huile de colza cette propriété se conservait, mais affirmait que la séparation directe de l'acide érucique en présence des acides oxydés était une opération longue et très délicate.

Nous avons repris cette question mais en nous débarrassant au préalable des acides oxydés.

Sur chaque prélèvement de l'huile soufflée, nous avons déterminé l'indice d'iode des acides concrets. Pour cette dernière détermination le mode opératoire a été le suivant :

1° Préparation des acides non oxydés.

5 g. d'huile de colza soufflée sont saponifiés par 25 cm³ de potasse alcoolique normale, lorsque la saponification est achevée, on ajoute 50 cm³ d'eau bouillante et l'on fait bouillir pour chasser la majeure partie de l'alcool. On transvase la solution de savon dans une ampoule à décanter.

On ajoute alors de l'hélianthine, et on verse de l'acide chlorhydrique normal jusqu'à coloration rose franc. On laisse refroidir aux environs de 25°.

L'ampoule étant froide, on y ajoute 100 cm³ d'éther de pétrole de point d'ébullition 35°-50°. Agiter une minute en ouvrant deux ou trois fois l'ampoule pour faire tomber la pression. Laisser ensuite reposer une nuit.

Décanner l'eau acide. Filtrer la solution d'éther de pétrole sur filtre à plis. Rincer deux fois l'ampoule avec 25 cm³ d'éther de pétrole que l'on passe sur le filtre. Laver à l'éther de pétrole. La solution d'éther de pétrole ainsi préparée contient les acides non oxydés.

2° Traitement des acides non oxydés.

L'extract éthéré est ensuite versé dans une ampoule à décantation, lavé avec de l'eau distillée, pour éliminer tout l'acide chlorhydrique. La dernière décantation terminée, on

verse la solution étherée dans un ballon et l'on évapore la presque totalité de l'éther de pétrole. On passe ensuite le résidu dans un becher et l'on évapore l'éther de pétrole restant d'abord à l'air libre, ensuite au bain-marie. On obtient ainsi les acides non oxydés.

Séparation des acides fluides et concrets.

La méthode de séparation utilisée a été celle de TWITCHELL, elle nous a donné de très bons résultats. Nous rappellerons brièvement le mode opératoire employé :

On pèse 2 à 3 gr. d'acides gras que l'on dissout dans l'alcool à 95°. On y ajoute une certaine quantité d'une solution chaude d'acétate de plomb (1,5 g. d'acétate de plomb dans l'alcool à chaud), le mélange doit avoir un volume total de 100 cm³. On laisse refroidir lentement et on laisse reposer une nuit.

La liqueur claire surnageante doit contenir du plomb, c'est-à-dire donner un précipité avec l'acide sulfhydrique, sans quoi on doit ajouter de l'acétate de plomb. On filtre et on lave le précipité avec de l'alcool froid, jusqu'à ce que le filtrat additionné d'eau reste clair. On fait passer le précipité ainsi lavé dans un bécber avec 100 cm³ d'alcool et on ajoute 0,5 cm³ d'acide acétique cristallisable. On fait passer le précipité en solution à l'ébullition et on laisse refroidir à 15°. Après une nuit de repos, les savons de plomb précipitent, on les filtre et lave à l'alcool. On les décompose ensuite par l'acide azotique étendu en présence d'éther. On sèche les acides gras séparés par évaporation de l'éther. Sur les acides gras on détermine l'indice d'iode.

Le tableau suivant nous donne les résultats des indices d'iode des acides concrets obtenus par ce mode opératoire.

<i>Temps de soufflage</i>	<i>0 h.</i>	<i>1 h.</i>	<i>3 h.</i>	<i>6 h.</i>	<i>12 h.</i>	<i>24 h.</i>	<i>36 h.</i>	<i>42 h.</i>
Indice d'iode des acides concrets	63	62,5	63	61,9	57,3	53,5	25,3	21,5

Ainsi pour l'huile de colza gélifiée, l'indice d'iode des acides concrets a une valeur notable et cette méthode permet de distinguer les huiles de crucifères soufflées jusqu'à un degré de polymérisation qui n'est pas utilisé dans l'industrie des lubrifiants.

Nous avons également appliqué cette méthode à trois huiles de colza commerciales et également à des huiles de lin, de soja et d'arachide soufflées. Le tableau XXXIII résume les résultats obtenus.

TABLEAU XXXIII

<i>Huiles soufflées</i>	<i>Acides oxydés %</i>	<i>Indice d'iode des acides concrets</i>
Colza n° 1	28,6	54,5
Colza n° 2	33,5	54,1
Colza n° 3	29,3	60,5
Lin soufflé 4 heures à 200°	23,4	14,5
Arachide soufflé 16 h. à 150°	22,8	10,4
Soja soufflé 27 heures à 125°	36,4	6,2

L'ensemble de ces résultats montre bien que notre méthode permet de distinguer aisément les huiles de crucifères soufflées parmi les huiles végétales soufflées.

Que pouvons-nous conclure de la lecture du tableau XXIX ?

L'huile de colza est constituée en majeure partie par de l'acide érucique ; elle contient aussi de l'acide linoléique et de l'acide linolénique en assez faible quantité. Le radical sulfocyanogène qui se fixe sur la double liaison de l'acide érucique, se fixe sur la double liaison de l'acide linolénique plus rapprochée du carboxyle et sur les deux doubles liaisons de l'acide linoléique les plus rapprochées du carboxyle. L'iode sature la totalité des doubles liaisons de ces acides. Quant à l'indice d'hexabromures, il correspond uniquement à l'acide linolénique.

Pendant les six premières heures de soufflage, l'indice d'iode varie de 14,3 unités, l'indice de sulfocyanogène de 11,2 unités, tandis que l'indice d'iode des acides concrets reste à peu près constant. Il semblerait donc qu'au début de l'oxydation les acides linoléiques et linoléniques soient attaqués en même temps ; c'est-à-dire que toutes les doubles liaisons soient attaquées à la fois par l'oxygène. Après 6 heures de soufflage, l'acide érucique est oxydé à son tour puisque entre 6 et 12 heures de soufflage

l'indice d'iode des acides concrets varie de 61,9 à 57,3. Après 12 heures de soufflage, l'acide linoléique qui existe dans l'huile à faible dose est complètement oxydé.

En résumé, au cours de l'oxydation de l'huile de colza par soufflage, l'acide érucique est oxydé et son oxydation est plus difficile que celle des acides linoléique et linoléique.

Grâce à la présence de l'acide érucique, on peut distinguer les huiles de colza soufflées parmi les huiles végétales soufflées.

CHAPITRE IV

SOUFFLAGE DE L'HUILE DE LIN

Comme nous l'avons vu dans la première partie de notre travail, l'huile de lin grâce à sa facilité d'oxydation, a fait l'objet de nombreuses recherches. Le soufflage même de l'huile a été étudié par J.-S. LONG, W.-S. EGGE et P.-C. WATTEREAU (4). Nous avons tout de même pensé qu'une étude du soufflage de cette huile pouvait nous guider dans nos recherches sur le mécanisme de l'oxydation des huiles par soufflage.

Nous avons utilisé pour notre étude une huile de lin du Maroc extraite par pression. Les principaux caractères de cette huile étaient les suivants :

Densité à 20°	0,9315
Indice de réfraction à 20°	1,4818
Viscosité CGS à 61°5	0,130
Indice d'iode	183,5
Indice d'iode rhodanométrique	118,5
Indice de saponification	192,5
Indice d'hexabromures	54,2
Indice de diène	11,8
Acidité	0,75

Le soufflage a été effectué à 125° avec une masse d'huile de 600 gr. Des prélèvements ont été effectués après 1, 3, 6, 12 et 18 heures de soufflage. Nous avons déterminé sur ces échantillons

divers caractères physiques et chimiques qui sont résumés dans le tableau XXXIV.

TABLEAU XXXIV. — *Soufflage de l'huile de lin à 125°*

<i>Durée de soufflage</i>	<i>0 h.</i>	<i>1 h.</i>	<i>3 h.</i>	<i>6 h.</i>	<i>12 h.</i>	<i>18 h.</i>	<i>24 h.</i>
Indice d'iode	183,5	180	170	159	141,2	123	112,5
Indice de sulfocyanogène	118,5	114,2	106,5	100	87,5	77	69,3
Indice de saponification ...	192,5	194	196	198	205,5	214,5	218
Indice de diène ...	11,8	—	4,75	2,76	1,5	1,16	—
Indice d'hexabromures	54,2	51	45	37	26,3	18,8	14,9
Acides oxydés	0,02	1,56	4,55	9,2	21,5	35	40 %
Acidité	0,75	0,9	1,10	1,14	1,65	1,71	1,74
Indice d'hydroxyle.	0,8	4	8,3	18,1	39	57	—
Peroxydes	0	27,5	28,5	40,8	21,6	13,4	—
Densité à 20°	0,9315	0,9320	0,9416	0,9517	0,9729	0,9913	1,0009
Indice de réfraction à 20°	1,4818	1,4821	1,4833	1,4847	1,4881	1,4893	1,4908
Viscosité à 61°5 ..	0,130	0,150	0,199	0,319	1,066	3,80	47,15
Poids moléculaire .	640	690	785	878	962	1250	—
Réfractivité spécifique	0,3059	0,3059	0,3034	0,3009	0,2961	0,2912	0,2892
Réfractivité moléculaire	195,7	211	238,1	264,2	284,8	364	—

Nous avons comparé nos résultats à ceux trouvés par d'autres auteurs.

LEWKOWITSCH ⁽¹²³⁾ donne, pour une huile de lin soufflée à 120° les résultats résumés au tableau XXXV.

TABLEAU XXXV

<i>Durée de soufflage</i>	<i>Densité à 15°5</i>	<i>Indice de saponification</i>	<i>Acides oxydés</i>	<i>Indice d'acétyle</i>
2 heures	0,9334	189,8	1,2	17,2
4 heures	0,9403	191,3	1,7	19,5
6 heures	0,9446	192,4	5,03	17,2
10 heures	0,9460	192,7	7,1	31,7

J.-S. LONG et ses collaborateurs (4) indiquent les résultats du tableau XXXVI.

TABLEAU XXXVI

<i>Durée de soufflage</i>	<i>Densité à 15°</i>	<i>Indice de réfraction à 25°</i>	<i>Poids moléculaire</i>	<i>Indi. d'Iode (Wijs) 30 minutes</i>	<i>Hexabromures</i>
HUILE SOUFFLEE A 138° C					
1 heure	0,9430	1,4819	860	166,9	28,7
2 heures	0,9613	1,4824	967	156,4	18,7
3 heures	0,9694	1,4846	1040	144,6	16,0
4 heures	0,9747	1,4849	1185	138,6	13,7
5 heures	0,9816	1,4857	1293	135	13
HUILE SOUFFLEE A 121° C					
0,5	0,9457	1,4794	844	170,7	
2 heures	0,9588	1,4815	947		
5 heures	0,9793	1,4848	1168	138,2	
6 h. 5	0,9822	1,4866	1285	137	

L'huile de lin qui avait été utilisée par ces auteurs, avait les caractères suivants :

Densité à 15°5	0,9355
Indice de réfraction à 25° C.	1,4776
Indice d'iode (Wijs)	187,6
Indice d'hexabromures	37,6
Poids moléculaire	760

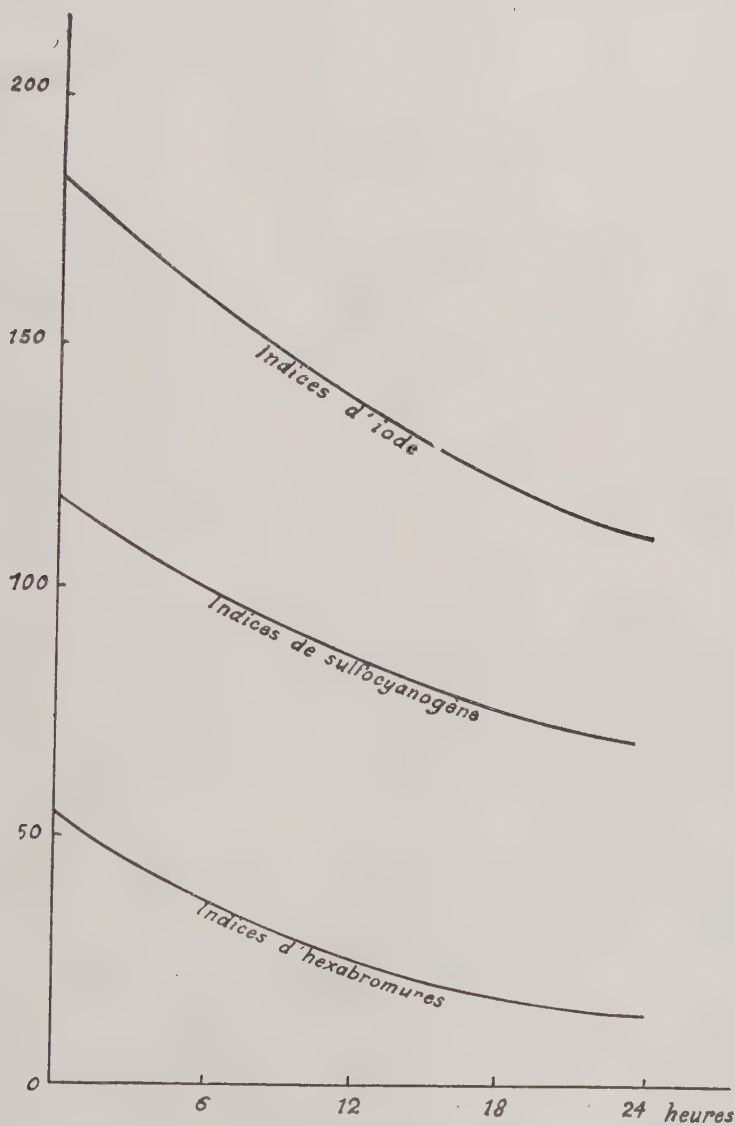
Ils soufflaient un poids de 1.530 gr. d'huile avec un débit d'air de 6,5 litres par minute.

Les chiffres indiqués par J.-S. LONG et ses collaborateurs diffèrent assez des nôtres et de ceux donnés par LEWKOWITSCH. En effet, après une heure de soufflage, l'indice d'iode passe de 187 à 166, soit une différence de 20 unités environ, alors que dans les mêmes conditions, nous avons une différence de 3,5 unités. D'autre part, la densité passe de 0,9355 à 0,9431. Nous trouvons une variation de 0,9315 à 0,9320. Quant à l'indice d'hexabromures il décroît de 37,6 à 28,9. Dans les mêmes conditions nos variations sont de 54,2 à 51. Nous ne nous expliquons pas cette chute brusque dans les indices au début du soufflage de l'huile de lin alors que d'autres auteurs ⁽¹²⁾ indiquent une période d'induction au cours du soufflage.

Comme nous l'avons vu précédemment, l'huile de lin est caractérisée par la présence de l'acide linoléique. L'indice d'hexabromures correspond à la saturation des trois doubles liaisons de cet acide par le brome, le radical sulfocyanogène sature les deux liaisons éthyléniques les plus rapprochées du carboxyle à savoir les doubles liaisons 9-10 et 12-13. Si le phénomène d'oxydation était sélectif, c'est-à-dire si l'oxygène se fixait d'abord sur la double liaison la plus éloignée du carboxyle, l'indice d'hexabromures devrait décroître plus vite que l'indice de sulfocyanogène. Or l'examen des courbes de la figure 16 montre que la courbe représentant les variations de l'indice de sulfocyanogène décroît en même temps que celle représentant les variations de l'indice d'hexabromures ; il semble donc que le phénomène d'oxydation ne soit pas un phénomène sélectif comme dans le cas de l'huile d'arachide.

Comme dans le cas de l'huile d'arachide, nous avons soufflé l'huile de lin à deux autres températures 150° et 200°. Les tableaux XXXVII et XXXVIII nous donnent les résultats obtenus.

Les courbes des figures 15 et 16 indiquent l'allure générale des phénomènes.



Variation des indices de l'huile
de lin par soufflage à 125°

TABLEAU XXXVII — Lin soufflé à 150°

<i>Temps de soufflage</i>	<i>0 heure</i>	<i>2 heures</i>	<i>4 heures</i>	<i>8 heures</i>	<i>10 heures</i>
Indice d'iode	183,5	169,5	153	131	118
Indice de sulfocyanogène	118,5	104,2	94,9	80,2	72,6
Indice de saponification	192,5	198	201,5	210,5	214
Indice d'hexabromures	54,2	49	37,1	23	17
Acidité	0,75	0,96	1,16	1,22	1,61
Acides oxydés	0,02	4,4	12,4	29,4	34,5
Indice d'hydroxyle	0,8	8	14,2	32,3	47,5
Peroxydes	—	19,8	19,6	11,4	07,8
Densité à 20°	0,9315	0,9447	0,9588	0,9817	0,9920
Indice de réfraction à 20°	1,4818	1,4835	1,4852	1,4883	1,4893
Viscosité GGS à 61°5	0,130	0,218	0,389	1,890	4,385

TABLEAU XXXVIII — Lin soufflé à 200°

<i>Temps de soufflage</i>	<i>0 heure</i>	<i>1 heure</i>	<i>2 heures</i>	<i>4 heures</i>	<i>7 heures</i>
Indice d'iode	183,5	172,5	164,5	141,3	—
Indice de sulfocyanogène	118,5	107,5	101	85	—
Indice de saponification	192,5	197	202,5	213	229
Indice d'hexabromures	54,2	48	43	29,5	15,2
Acidité	0,75	0,90	1,16	1,57	—
Acides oxydés	—	3,5	6	23,4	35,8
Indice d'hydroxyle	0,8	5,1	8	22,9	—
Peroxydes	0	21,2	26,5	19,8	—
Densité à 20°	0,9315	0,9415	0,9538	0,9727	gélifiée
Indice de réfraction à 20°	1,4818	1,4825	1,1487	1,4882	—
Viscosité GGS à 61°5	0,130	0,221	0,367	1,165	—

Pour mieux nous rendre compte de l'influence de la température nous avons comparé les résultats obtenus à différentes températures pour une même durée de soufflage. Le tableau XXXIX rend compte des résultats :

TABLEAU XXXIX — *Durée de soufflage 2 heures.*

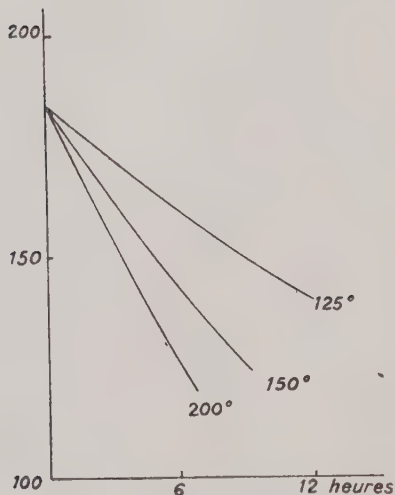
	<i>Lin initial</i>	125°	150°	200°
Densité à 20°	0,9315	0,9370	0,9447	0,9538
Indice de réfraction .	1,4818		1,4835	1,4847
Viscosité CGS à 61°5 ..	0,130	0,170	0,218	0,367
Indice d'iode	183,5	176	169,5	164,5
Indice de sulfocyanogène	118,5	111,5	104,2	101
Indice d'hexabromures	54,2	48	45	43
Indice de sapon	192,5	195	198	202,5
Acides oxydés	0,2	3	4,4	6

Pour un accroissement de température de 25° l'augmentation de viscosité est de 48 centipoises. A un accroissement de température de 75°, correspond un accroissement de viscosité de 197 centipoises. Le facteur température a une grosse influence.

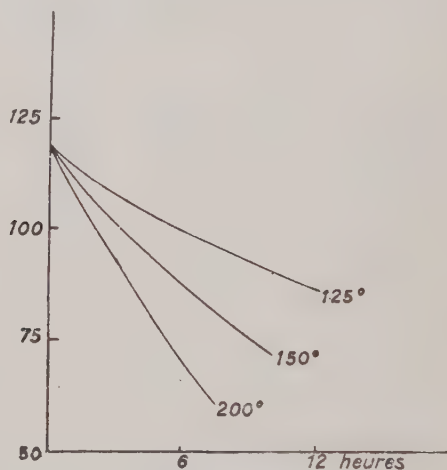
Dans le cas de l'huile soufflée à 125° (tableau XXXIV), si on suit d'une part les variations du taux de peroxydes et la viscosité au cours du soufflage, on remarque que la teneur en peroxydes passe par un maximum pour 6 heures de soufflage. Après 6 heures le pourcentage de peroxydes décroît, mais la viscosité croît plus vite que dans les premières heures de soufflage ce qui permet de supposer que la polymérisation se fait au moyen des peroxydes.

En effet entre 0 h. et 6 heures de soufflage le pourcentage de peroxydes croît de 0,00 à 40,8. La viscosité croît de 0,130 à 0,319 poises. Entre 6 et 12 heures de soufflage, le pourcentage de peroxydes décroît de 40,8 à 21,6. La viscosité croît de 0,319 à 1,066 poises, soit environ trois fois plus. Le fait est plus caractéristique que dans le cas de l'huile d'arachide soufflée.

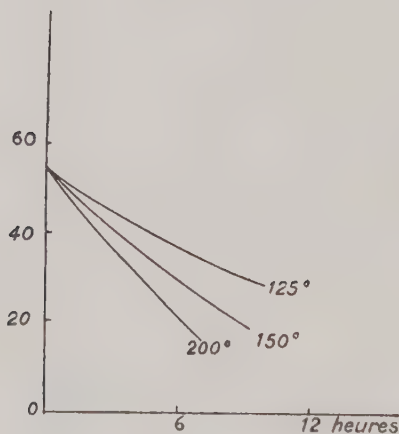
Pour des huiles de lin soufflées à 150° et 200° le phénomène est perceptible, on constate un maximum de la teneur en peroxydes et immédiatement après ce maximum un accroissement très grand de la viscosité. Ces variations peuvent être suivies au moyen des tableaux XXXIV, XXXVII et XXXVIII et des courbes représentées sur les figures 17 et 18.



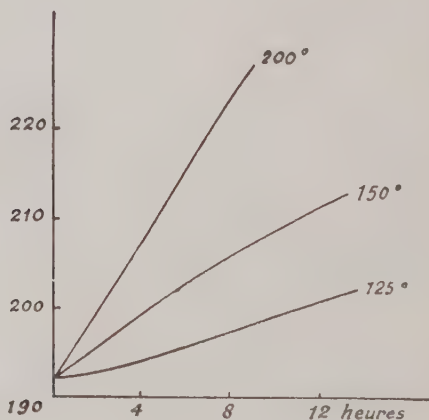
Indices d'iode de l'huile de lin soufflée



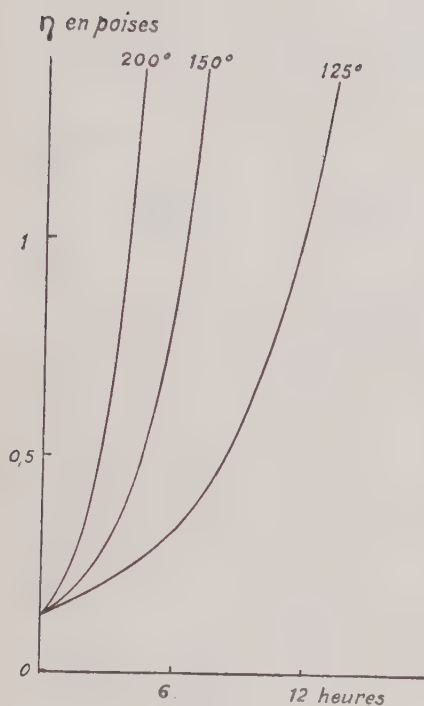
Indices de sulfocyanogène de l'huile de lin soufflée



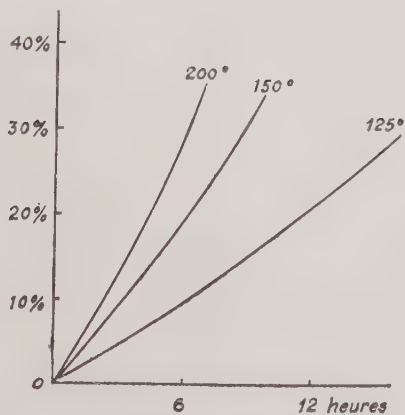
Indices d'hexabromure de l'huile de lin soufflée



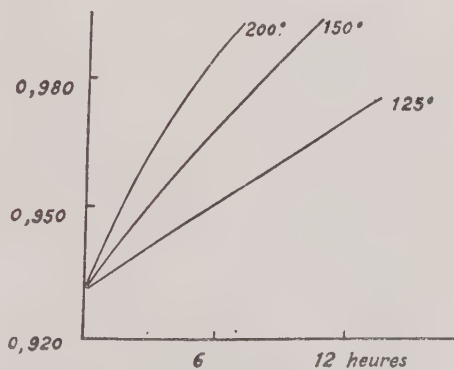
Indices de saponification de l'huile de lin soufflée



Viscosités CGS à 61°5
de l'huile de lin soufflée



Acides oxydés
de l'huile de lin soufflée



Densités de l'huile de lin soufflée

Nous pouvons donc affirmer que la polymérisation au cours du soufflage se fait par l'intermédiaire des peroxydes, mais nos expériences ne permettent pas de préciser comment s'effectue cette polymérisation.

CHAPITRE V

SOUFFLAGE DE L'HUILE DE BOIS DE CHINE

L'huile de bois de chine que nous avons utilisée pour notre travail était une huile d'« Aleurites Montana » dont les principaux caractères physiques et chimiques étaient les suivants :

Densité à 20°	0,9384
Indice de réfraction à 20°	1,5123
Viscosité CGS à 61°,5	0,327
Pouvoir dispersif	0,0351
Indice d'iode (Hanus) 1 heure	184
Indice de sapon	196,5
Indice de diène	65
Indice d'iode rhodanométrique	85
Acidité	7,03

Nous avons pensé qu'une étude du soufflage de l'huile de bois pouvait présenter un intérêt puisque au point de vue industriel l'huile de bois de chine soufflée est utilisée dans la préparation des encres d'imprimerie et du linoléum ⁽¹²⁵⁾. D'autre part, il était intéressant de comparer le soufflage des huiles de bois et de lin, qui bien que siccatives, toutes deux, sont constituées comme nous l'avons vu par des acides différents.

H. P. KAUFFMAN ⁽⁷¹⁾ avait déjà étudié la polymérisation thermique de ces deux huiles et dans le cas de l'huile de bois, il arrivait aux conclusions suivantes : L'indice de diène décroît le plus pendant la cuisson. L'indice d'iode présente également une diminution marquée tandis que l'indice d'iode rhodanométrique reste presque inchangé, et l'auteur concluait que c'était les acides gras à système de doubles liaisons conjuguées qui participaient en premier lieu à la polymérisation.

Au cours du soufflage de l'huile de bois, nous avons suivi les indices d'iode, de diène et de sulfocyanogène.

Nous avons soufflé 500 gr. d'huile de bois à la température de 125°. Le débit d'air était constamment égal à 6 l. d'air par minute.

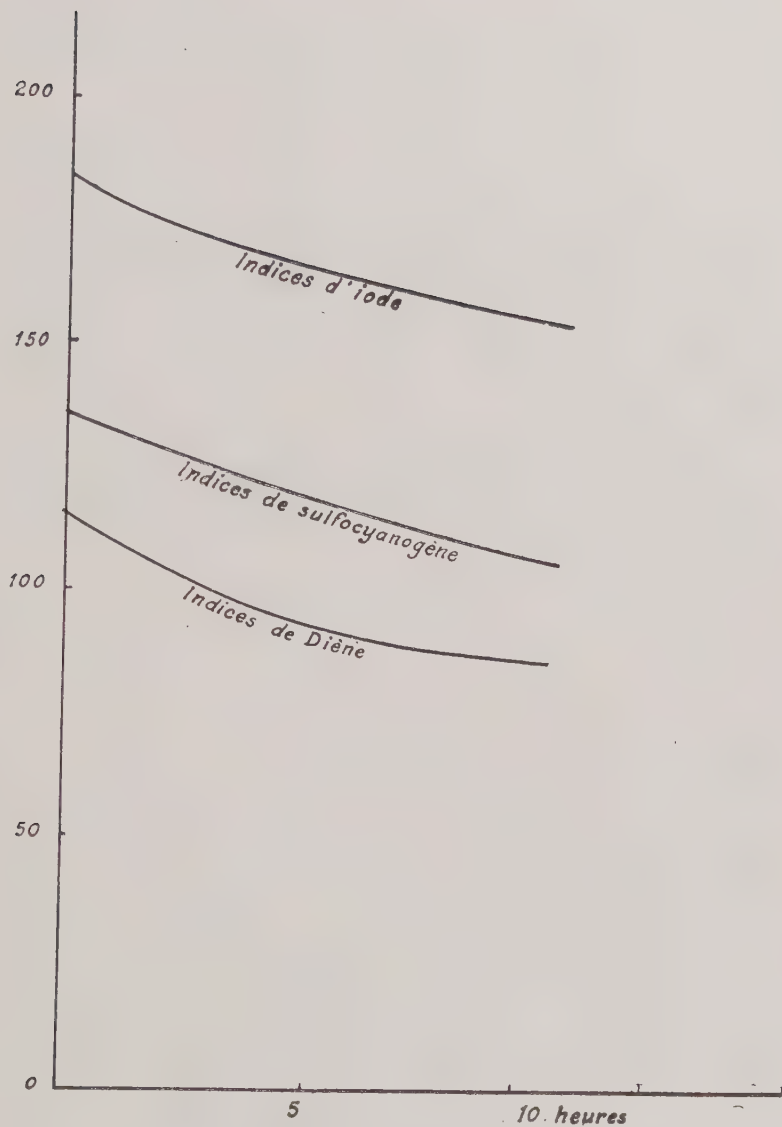
Le tableau XL résume les résultats obtenus :

TABLEAU XL. — *Soufflage de l'huile de bois de Chine à 125°*

<i>Durée de soufflage</i>	<i>0 h.</i>	<i>1 h.</i>	<i>3 h.</i>	<i>6 h.</i>	<i>10 h.</i>
Indice d'iode	184	179	171,5	164,8	155,2
Indice de sulfocyanogène	85	81,5	74	67	56,5
Indice de diène	65	53	49	40,3	36
Indice d'hydroxyle	2,2	14,1	23,7	38,8	56,5
Acidité	7,03	5,6	3,2	1,2	0,15
Indice de saponification	196,5	196,5	197	200,5	203
Densité à 20°	0,9384	0,9400	0,9540	0,9597	gélifiée
Indice de réfraction à 20°	1,5123	1,5119	1,5081	1,5072	1,5059
Réfractivité spécifique	0,3199	0,3191	0,3125	0,3161	
Pouvoir dispersif :	0,0351	0,0344	0,0318	0,0303	0,0285
Viscosité à 61°5	0,327	0,472	3,070		

La figure 19 indique les variations des différents indices.

Les courbes représentant les variations des indices d'iode et de sulfocyanogène en fonction de la durée de soufflage sont sensiblement parallèles. L'indice de diène décroît plus vite, surtout au début, que les indices d'iode et de sulfocyanogène. D'après ces renseignements, le phénomène d'oxydation ne semble pas être sélectif ; en effet, l'huile de bois est constituée surtout par de l'acide éléostéarique, or, dès le début du soufflage l'indice de sulfocyanogène décroît ce qui explique que la double liaison de l'acide éléostéarique la plus rapprochée du carboxyle, sur laquelle se fixe le radical sulfocyanogène est oxydée. Ce fait permet de penser que l'oxydation n'est pas sélective au moins en ce qui concerne l'acide éléostéarique.



Huile de bois de Chine soufflée à 125°

En ce qui concerne l'indice de diène, on remarque que pour l'huile gélatinisée, on obtient encore un indice de diène élevé qui est environ les $\frac{2}{3}$ de l'indice initial, il faut en conclure qu'il existe encore de nombreuses doubles liaisons qui appartiennent aussi bien à des acides gras non oxydés qu'à des produits de polymérisation. L'oxydation menée jusqu'au terme théo-

riquement possible qui est la disparition complète des acides gras à doubles liaisons éthyléniques conjuguées et qui correspondrait à un indice de diène nul, semble impossible.

H. P. KAUFFMAN a trouvé des résultats analogues dans la polymérisation thermique, à l'abri de l'air, des huiles de bois.

L'examen du tableau XL montre qu'au cours du soufflage de l'huile de bois, l'indice de réfraction décroît alors que pour toutes les autres huiles étudiées nous avons constaté une augmentation de cet indice. Nous retrouvons cette anomalie au cours de la polymérisation thermique à l'abri de l'air des huiles de bois. Différents auteurs ont mis ce fait en évidence en particulier J. RINCE ⁽¹²⁶⁾.

Cette distinction de l'huile de bois en ce qui concerne l'indice de réfraction est probablement due à la présence de l'acide éléostéarique. Mais aucune explication très nette n'a été encore donnée à ce sujet.

CHAPITRE VI

COMPARAISON DE L'OXYDATION DES DIFFERENTES HUILES SOUFFLEES

Avant de terminer cette étude sur le soufflage nous avons pensé qu'il serait peut-être intéressant de comparer l'oxydation des huiles appartenant à diverses catégories. Dans ce but, pour chaque huile, nous avons tracé les courbes représentant les variations de l'indice d'iode en fonction de la durée du soufflage.

Ces différentes courbes sont tracées sur la figure 20.

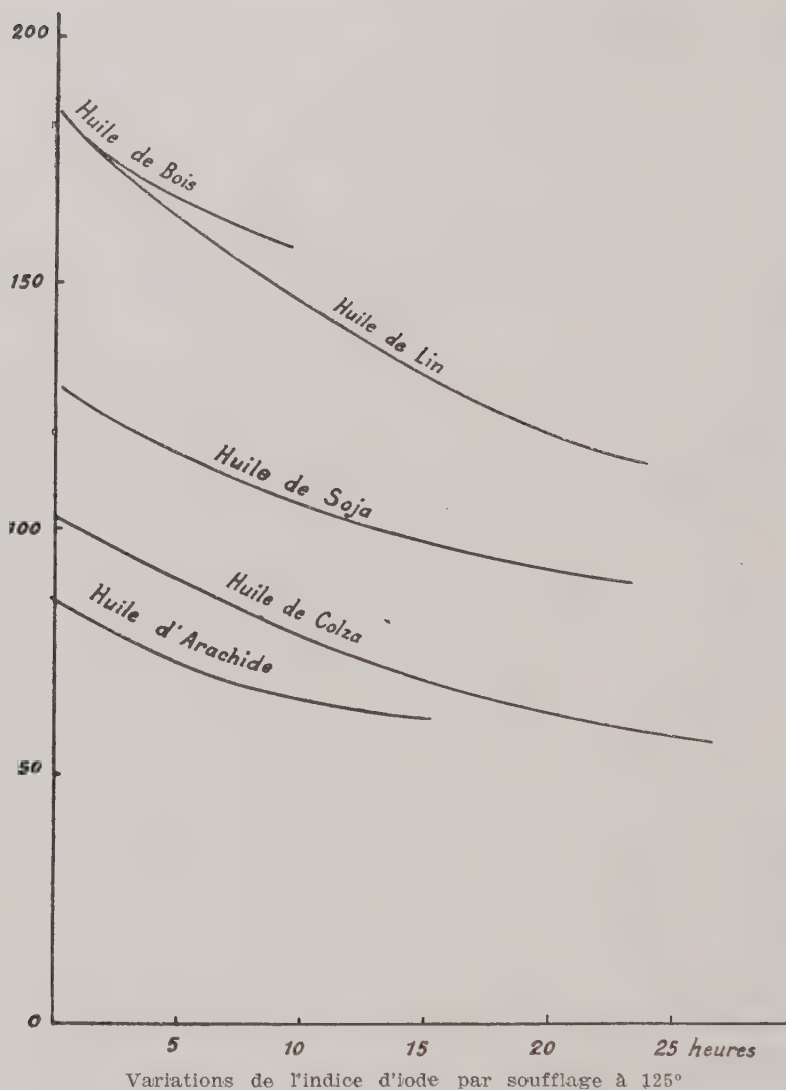
L'inclinaison des courbes d'indice d'iode montre que c'est l'huile de lin dont l'indice d'iode décroît le plus rapidement, puis l'huile de bois Chine. L'huile d'arachide est celle qui correspond à la plus faible inclinaison. Cette constatation est en accord avec le classement de ces huiles d'après leur insaturation.

Toutefois on remarque que l'huile de bois est gélifiée pour un indice d'iode de 155,2 au bout de 10 heures de soufflage, alors que l'huile de lin est gélifiée pour un indice d'iode de 112,5 après 24 heures de soufflage. Ces deux huiles ont un indice d'iode initial de 184 et par conséquent la même insaturation. Mais l'huile de bois est constituée en majorité par de l'acide éléostéarique, et l'huile de lin par de l'acide linoléique. On peut donc attribuer la facilité de polymérisation de l'huile de bois de Chine à la présence des doubles liaisons conjuguées. Les peroxydes en position conjuguée se polymériseraient plus facilement que les peroxydes en liaisons isolées, et ce fait expliquerait la prise en gelée de l'huile de bois lorsqu'elle a encore un indice d'iode élevé.

Nous avons vu (33) qu'au cours de l'oxydation de l'acide éléostéarique la double liaison 11-12 n'était pas attaquée. Ce fait est confirmé par la moins grande inclinaison de la courbe d'indice d'iode de l'huile de bois comparée à celle du lin.

L'examen de ces courbes permet aussi de remarquer que les huiles gélatinisées présentent encore un indice d'iode élevé.

Il faut en conclure qu'il existe encore de nombreuses doubles liaisons qui peuvent aussi bien appartenir à des acides gras



inchangés, qu'à des produits de polymérisation. Nous sommes en présence d'un problème qui n'est pas encore résolu.

De toutes façons on constate que l'oxydation ne peut pas être menée jusqu'à son terme théoriquement possible, qui correspondrait à la disparition de toutes les doubles liaisons, et par suite à un indice d'iode nul. L'huile passe avant ce terme par un état gélatineux dans lequel la libre circulation des molécules est très ralentie, de sorte que celles-ci ne peuvent plus réagir l'une sur l'autre.

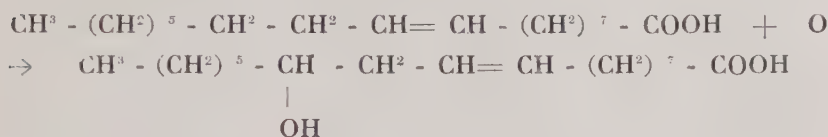
CHAPITRE VII

POLYMERISATION DES HUILES PAR SOUFFLAGE

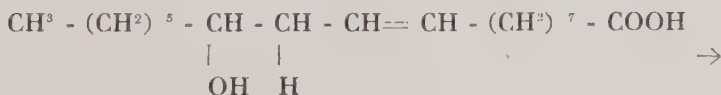
Des divers résultats obtenus sur le soufflage des huiles, nous pouvons essayer d'expliquer la chimie de la polymérisation des huiles par oxydation.

Certains auteurs et en particulier CHATTERJEE, SAHA et GOSWAMI supposent qu'au cours de l'oxydation il y a formation de doubles liaisons conjuguées. Le mécanisme du réarrangement des doubles liaisons serait le suivant : (127)

a - Fixation d'oxygène sur une molécule d'acide gras avec formation temporaire d'un alcool secondaire.



b - Déshydratation du corps ainsi formé.



L'hypothèse de la polymérisation par formation de doubles liaisons conjuguées doit, à notre avis, être écartée.

1° Nous n'avons pas au cours du soufflage déterminé une augmentation de l'indice de diène, tout au contraire dans le cas de l'huile de bois, l'indice de Diène décroît et ne permet pas de mettre en évidence la formation de dérivés stables à doubles liaisons éthyléniques conjuguées.

2° Au cours du dosage des acides oxydés sur les huiles soufflées nous n'avons pas réussi à mettre en évidence des acides isomères de l'acide linoléique possédant deux doubles liaisons éthyléniques conjuguées, comme H. WOLFF et J. RABINOWICZ l'avaient montré dans les standolies d'huile de lin.

3° L'indice de fixation de brome ne permet pas dans le cas des huiles soufflées de faire ressortir l'existence de doubles liaisons conjuguées.

4° L'indice d'iode des huiles soufflées croît avec le temps de réaction et ce phénomène pourrait être rapproché de celui qui se passe pour l'huile de bois de Chine. Mais alors que la méthode de Wijs donne des résultats plus élevés que celle de Hanus dans le cas des huiles soufflées, pour l'huile de bois qui contient des acides à doubles liaisons conjuguées la méthode de Wijs donne des résultats bien inférieurs à celle de Hanus.

Il nous semble pouvoir affirmer à l'appui de ces faits qu'au cours de l'oxydation des huiles par soufflage, il n'y a pas formation de dérivés à doubles liaisons éthyléniques conjuguées.

Il faut par conséquent rechercher l'explication de la polymérisation au moyen d'autres phénomènes.

Au cours de l'oxydation, il y a d'une part formation de peroxydes et d'autre part accroissement de l'indice d'hydroxyle ce qui indique la présence de groupements OH dans la molécule ; il se formerait donc à la fois des peroxydes et des oxydriles.

On peut donc supposer avec K.-S. MORREL et E.-O. PHILLIPS (128) qu'au cours de l'oxydation par soufflage l'oxygène se fixe : d'une part sur une double liaison de l'acide linoléique en donnant naissance à un peroxyde polymérisable, d'autre part sur une seconde double liaison avec formation finale d'un groupe cétoénolique.



Nous avons vu au cours du soufflage des huiles de lin et d'arachide que la teneur en peroxydes passait par un maximum puis diminuait alors que la viscosité augmentait dans de notables proportions. On peut donc supposer que les peroxydes ainsi formés sont utiles à la polymérisation. Comment se transforment-ils ?

Dans la première partie de notre travail, nous avons exposé les différentes hypothèses envisagées. Une polymérisation intramoléculaire nous paraît peu probable car elle n'explique ni l'accroissement de viscosité, ni l'augmentation du poids moléculaire. Seule la polymérisation intermoléculaire paraît acceptable.

(1) Nous avons obtenu sur l'huile de bois de chine les résultats suivants :
Wijs (1 b.)... 162
Hanus (1h.)... 184

Si nous admettons l'hypothèse de A. V. BLOM sur la constitution des glycérides, la polymérisation se ferait par l'intermédiaire des peroxydes entre deux molécules de triglycérides différents.

Suivant le schéma avec A. V. BLOM nous supposerons que comme le poids moléculaire n'est pas très élevé, il est logique de supposer que la polymérisation s'arrête à un faible degré d'interconnection. (Fig. 21).

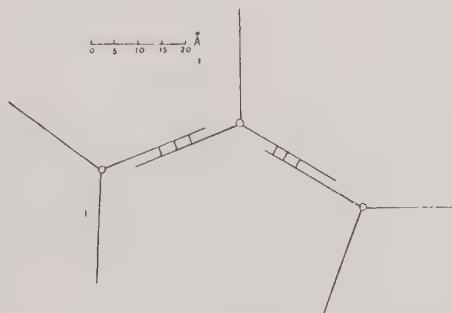
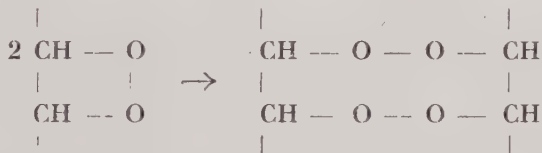
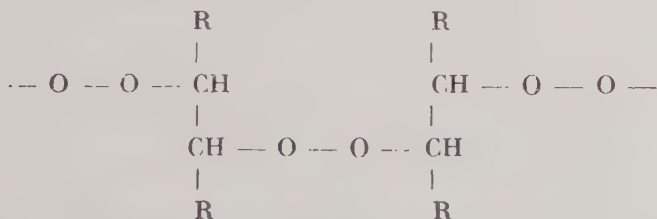


Figure 21

La façon dont se raccordent les molécules de triglycérides n'est pas encore élucidée. Nous pouvons toutefois supposer que l'association entre peroxydes peut se faire soit de la façon suivante :



soit suivant le schéma de ELM et STAUDINGER.



Mais nos expériences ne nous permettent pas de conclure, et des recherches sont encore nécessaires pour lever l'indétermination.

CHAPITRE VIII

RESUME ET CONCLUSIONS

Dans la première partie de notre travail, nous avons fait un résumé succinct de la préparation industrielle des huiles soufflées et de leurs applications. Nous avons également exposé les travaux exécutés jusqu'ici sur la polymérisation par oxydation et la polymérisation thermique des huiles à l'abri de l'air.

Au cours de la deuxième partie, nous avons étudié comment se comportaient les différents indices vis-à-vis des huiles soufflées, en particulier nous avons montré, par la détermination de l'indice de diène, qu'au cours du soufflage des huiles il n'y avait pas formation de dérivés stables à doubles liaisons éthyléniques conjuguées.

Nous avons mis en évidence les différents facteurs qui modifiaient la valeur des indices d'iode et de sulfocyanogène.

Nous avons enfin établi, au moyen de l'indice de fixation de brome un procédé simple permettant de distinguer qualitativement les huiles polymérisées thermiquement à l'abri de l'air et les huiles polymérisées par oxydation des huiles non altérées.

Dans la troisième partie, nous avons étudié le soufflage de quelques huiles végétales appartenant à des groupes différents.

Nous avons montré qu'une huile non siccative comme l'huile d'arachide, se laissait épaissir par soufflage et que cette huile soufflée pouvait être utilisée dans l'industrie des lubrifiants. Ce fait montre que certaines huiles ayant une constitution analogue à l'huile d'arachide et qui ne sont pas de consommation courante, pourraient, à l'avenir, recevoir des applications industrielles.

Nous avons déterminé l'indice de sulfocyanogène des huiles oxydées qui n'avait pas été étudié avant nous. Cette détermination nous a permis de montrer que le phénomène d'oxydation n'était

pas un phénomène sélectif. Nous avons mis au point une méthode permettant de distinguer les huiles de crucifères soufflées parmi les huiles végétales soufflées.

Nous avons étudié le soufflage de deux huiles végétales siccatives et comparé la façon dont se comportaient les huiles de lin et de bois de Chine qui, bien que toutes deux siccatives, et ayant un indice d'iode identique, ont des vitesses de polymérisation oxydante très différentes.

Enfin, des divers résultats trouvés, nous avons donné une explication du mécanisme de la polymérisation des huiles par soufflage qui, loin d'être entièrement précisée, permet de montrer la différence qui existe entre la polymérisation à l'abri de l'air et la polymérisation par oxydation.

INDEX BIBLIOGRAPHIQUE

- 1 — F. WALTON. — Brevet anglais, n° 209, (1860).
- 2 — LEWKOWITCH. — *Chemical technologie and analysis of oils. Fats and Waxes*. Sixième édition, T. **3**, p. 185. Londres (1923).
- 3 — B. P. CALDWELD et R. B. PRICE. — *Ind. Eng. chem.* 1931, **23**, 1463.
D. LOHMANN. — *Chem. Rev.* 1911, **18**, 184.
- 4 — W. S. EGGE. — *Ind. Eng. Chem.* 1927, **19**, 903.
- 5 — — — — *Ibid.*
- 6 — HUNG YUAN CHUNG et TEH-HUI-CHANG. — *Chemistry* (Chine) 1935, **2**, 296, d'après *Chem. Abst.* 1935, **29**, 6443.
- 7 — LEWKOWITCH. — *Ouvrage mentionné*. T. **2**, p. 207.
- 8 — L. MARGAILLAN. — *Thèse Fac. Sc.* Paris 1930,
- 9 — CARRIERE et A. COULIER. — *C. R. Trav. Fac. Sc.* Marseille, T. **1**, fasc. 6, 1942.
- 10 — PROCTER et HOLMES. — *J. Soc. Chem. Ind.* 1905, 1287.
- 11 — S. REITLINGER. — *Ind. org. Chem.* 1936, **1**, 541.
- 12 — H. PAWELZIK. — *Fette u. Seifen*, 1939, **46**, 195.
- 13 — J. MARCUSSE. — *Chem. Rev.* 1903, **10**, 248.
- 14 — A. H. SALWAY. — *Chem. Umschau*. 1916, **23**, 105.
- 15 — O. HEHNER et C. A. MITCHELL. — *Chem. Rev. Fette-Harz Ind.* 1899, **6**, 55.
- 16 — H. P. KAUFMAN, FUNKE et FU YING LIU. — *Fette u. Seifen* 1938, **45**, 616.
- 17 — A. V. BLOM. — *Peintures, Pigments, Vernis*, 1926, **13**, 156.
- 18 — CHEVREUL. — *Ann. Phys. et Chim.* 1856.
- 19 — THOMSON et BALLANTYNE. — *J. Soc. Chem. Ind.* 1891, **10**, 30.
- 20 — SHERMAN et FALK. — *J. Amer. Chem. Soc.* 1903, **25**, 711.
- 21 — LIDOOF et FOKIN. — *Chem. Rev. Fett-Harz Ind.*, 1901, **8**, 232.
- 22 — THOMS et FENDLER. — *Chem. Ztg.* 1904, **28**, 846 et 1906, **30**, 832.
- 23 — MULDER. — *Die Chemie der austrocknenden Oele*, 1867.
- 24 — BORRIS. — *Dissert.* Leipzig, 1903.
- 25 — GENTHE. — *Z. angew. Chem.* 1906, **19**, 2003.
- 26 — S. COFFEY. — *J. Chem. Soc.* 1921, **119**, 1752 et 1408.
- 27 — ENGLER et WILD. — *Ber.* 1897, **30**, 1678.
- 28 — FAHRION. — *Chem. Ztg.* 1904, **28**, 1196.
- 29 — ORLOFF. — *J. Soc. Phys. Chim. Russe* 1910, **42**, 659, 76.
- 30 — MARCUSSE, — *Z. Angew. Chem.* 1925, **38**, 148.

- 31 — EIBNER et MUNZERT. — *Chem. Umsch.* 1926, **33**, 188, 201, 213.
- 32 — G. W. ELLIS. — *J. Soc. Chem. Ind.* 1925, **44**, 401 T, 469 T, 486 T, et 1926 **45**, 193 T.
- 33 — R. S. MORREL et MARKS. — *J. Soc. Chem. Ind.* 1931, **50**, 27 T.
R. S. MORREL et DAVIS. — *J. Soc. Chem. Ind.*, 1936, **55**, 237 T, 261 T.
- 34 — A. V. BLOM. — *Kolloid. Z.* 1936, **75**, 225.
- 35 — W. FRANKE et D. JERCKEL. — *Ann. der. Chem.* 1938, **533-534**, 46.
- 36 — WARBOURG. — *Ibid.* 1914, **92**, 231.
- 37 — RIECHEL. — *Z. angew. Chem.* 1937, **50**, 520.
- 38 — FOKIN. — *Z. angew. Chem.* 1909, **22**, 1451.
- 39 — SZENT GYORGYIS. — *Biochem. Z.* 1924, **146**, 245.
- 40 — MULDER. — *Loc. cit.*
- 41 — KING. — *Ind. Eng. Chem.* 1915, **7**, 502.
- 42 — BALY. — *Oil. Col. Trad. J.* 1911, **43**, 1518.
- 43 — DUNLOP et SCHENK. — *J. Amer. Soc.* 1903, **25**, 826.
H. A. SALWAY. — *J. Chem. Soc.* 1916, **109**, 138.
- 44 — J. D'ANS. — *Chem. Umsch.* 1927, **34**, 283.
- 45 — MULDER. — *Loc. cit.*
COFFEY. — *Loc. cit.*
- 46 — GARDNER. — *Ind. Eng. Chem.* 1914, **6**, 91.
SAAC. — *Ann. der. Chem.* 1844, **51**, 213.
- 47 — TRAUBE. — *Vorgänge der autoxydation*, 1904.
- 48 — JOORISSEN. — *Chem. Zeit.* 1898, **23**, 162.
- 49 — J. S. LONG et H. D. CHATAWAY. — *Ind. Eng. Chem.* 1931, **23**, 53.
- 50 — EIBNER. — *Z. Angew. Chem.* 1926, **39**, 38.
- 51 — ELM. — *Ind. Eng. Chem.* 1931, **23**, 881.
- 52 — STAUNDINGER. — *Ber.* 1925, **58**, 1075.
- 53 — P. SLAESKY. — *Z. Angew. Chem.* 1921, **34**, 533 et 1922, **35**, 389.
- 54 — AUER. — *Farben Zeit.* 1926, **31**, 1240. *Kolloid Zeit.* 1926, **40**, 334.
- 55 — A. V. BLOM. — *Z. Angew. Chem.* 1927, **40**, 146.
- 56 — FAHRION. — *Chem. Umschau.* 1917, **24**, 103.
- 57 — SALWAY. — *J. Soc. Chem. Ind.* 1920, **39**, 314 T.
- 58 — H. KURZ. — *Z. Angew. Chem.* 1936, **49**, 234.
Fette u. Seifen 1937, **44**, 189.
- 59 — KRAFFT. — *Ber.* 1883, **16**, 3020.
60. — EIBNER. — *Dissert.* Munich 1927 à 1934, d'après l'article de E. ROSSMAN. *Z. Angew. Chem.* 1937, **50**, 247.
- 61 — *Chem. And. Ind.* 1937, **15**, 795.
- 62 — E. ROSSSMANN. — *Fette u. Seifen* 1937, **44**, 189.
- 63 — BOESKEN et RAVENSWAY. — *Rec. Trav. Chim.* 1925, **44**, 241.

- 64 — C. P. A. KAPPELMEIER. — *Chem. Zeit.* 1938, **62**, 821, 843.
- 65 — O. DIELS et K. ALDER. — *Die Methoden der dien - Synthèse, Handbuch der Biol. Arbeitsmethoden*. E. ABDERHALDEN, n° 400, Berlin, 1933.
- 66 — R. S. MORREL. — *J. Soc. Chem. Ind.* 1915, **34**, 105.
- 67 — J. SCHEIBER. — *Farbe u. Lack.* 1929, 586.
- 68 — H. WOLFF et J. RABINOWICZ. — *Biochem. J.* 1937, **31**, 31.
- 70 — K. MEINEL. — *Fette u. Seifen* 1937, **44**, 289.
- 71 — H. P. KAUFMANN, BATTES et H. BUTTER. — *Fette u. Seifen* 1937, **44**, 289.
- 72 — TH. J. KNOWLYS. — Brevet anglais n° 12.738 (1849).
- 73 — G. BRUSTALL. — Brevet anglais n° 1.444 (1853).
- 74 — J. E. et CH. S. BEDFORD. — Brevet anglais n. 7.742 (1893).
- 75 — — — — — Brevet anglais n° 7.742 (1893).
- 76 — N. BLAJERMANN. — *Farben-Zeit.* 1908, **13**, 1333.
- 77 — — — — — Brevet allemand n° 483.115 (1926).
- 78 — F. FRAUENBERGER et G. KNOFFLER. — Brevet américain n° 1.806.247. *Chem. Abst.* 1931, **25**, 3855
- 79 — F. FRAUENBERGER et G. KNOFFLER. — Brevet anglais n° 12.292 (1886).
- 80 — D. CAMPBELL. — Brevet anglais n° 1867 (1859).
- 81 — A. GENTHE. — *Z. Angew. Chem.* 1906, **19**, 2087.
- 82 — J. BARRAL et JEAN. — *Dinglers Polyt. J.* 1851, **122**, 427.
- 83 — — — — — Brevet allemand n° 195.663, 1906.
- 84 — E. ASSER et Gustav ROTH. — Brevets allemands n°s 545.555 et 609.300 (1929) *Farben Zeit.* 1932, **37**, 1060 et 1935, **40**, 511.
- 85 — E. ASSER et Gustav ROTH. — Brevet allemands n°s 645.500 (1932) 673. 434 (1943) 705.023 (1937). *Farben Zeit.* 1932, **37**, 1060; 1936, **41**, 1059, et 1939, **44**, 423.
- 86 — JENKINS. — *Analyst.* 1902, 145.
- 87 — G. BALBI. — *Olii minerali, olii grassi, colori e vernici*, 1938, **16** 117.
- 88 — TERSAND. — *La revue des produits chimiques*, 1934, **36**, 609.
- 89 — A. KRAUS. — *Farben u. Lack.* 1936, **235**, 34, 257, 58, 268, 70, d'après *Chem. Abst* 1936, **30**, 7882,
- 90 — JAMES S. LONG et GEO L. BALL. — Brevet américain n° 2.059.259.
- 91 — E. STOCK. — *Farben Zeit.* 1936, **41**, 1259-60, 1283-84.
- 92 — SCHEIFELE. — *Farben Zeit.* 1937, **42**, 1193-4 et 1222-24.
- 93 — H. P. KAUFMANN et MARDNER. — *Fette u. Seifen* 1938, **45**, 177.
- 94 — A. DUBOSC. — *Les caoutchoucs factices ou huiles facticiées*. A. D. Gillard, éditeur, Paris.
- 95 — E. V. SCHOU. — *Chem. Zentr.* 1923, **2**, 420.

- 96 — A. PROCHOROW et J. KIJATSCHKINA. — *Chem. Zentr.* 1939, **1**, 5076.
- 97 — M. BAUMAN et I. DVINJANINOVA. — *Masloboino Zhirovoe Delo*, 1935, **11**, 251.
- 98 — W. CLAYTON, S. BACK, R. JOHNSON et F. J. MORSE. — *J. Soc. Chem. Ind.* 1937, **56**, 196 T.
- 99 — W. CLAYTON, S. BACK, R. JOHNSON et F. J. MORSE. — *Publication de l'Union Internationale de Chimie*, Paris 1938.
- 100 — MARGAILLAN et CARRIÈRE. — *14^{me} Congrès de Chimie Industrielle*, 1934.
M. CARRIÈRE. .. *Diplôme Etudes Supérieures Fac. Sciences*, Marseille (1934) - *Bull. Mat. Grasses, Pétroles et Dérivés*, 1937, n° 356, p. 310.
60^{me} Congrès Ass. Franc. Av. Sc. Marseille (1936) p. 194.
- 101 — L. MARGAILLAN et J. GISCARD D'ESTAING et G. CARLI. — *Cahiers du Laboratoire National des Matières Grasses* (1936) n° 4 p. 111-12.
- 102 — L. MARGAILLAN et J. GISCARD D'ESTAING et G. CARLI. — *Olîi minerali, olîi grassi, colori e vernici* 1937, **15**, 142.
- 103 — L. MARGAILLAN et J. GISCARD D'ESTAING et G. CARLI. — *Olîi minerali, olîi grassi, colori e vernici*, 1938, **16**, 158.
- 104 — K. W. ROSENMUND. — *Z. Angew. Chem.* 1924, **37**, 58.
- 105 — FAHRION. — *Ibid.* 1910, **23**, 422.
- 106 — SEATON et SAYER. — *Ind. Eng. Chem.* 1916, **8**, 490.
FREIND. — *J. Chem. Soc.* 1917, **3**, 162.
J. S. LONG et G. WENTZ. — *Ind. Eng. Chem.* 1925, **17**, 905.
- 107 — J. S. LONG et G. WENTZ. — *Ind. Eng. Chem.* 1926, **18**, 1145.
- 108 — P. WOOG. — *Contribution à l'étude du graissage*. Librairie Delagrave, éditeur, Paris, 1926.
- 109 — A. STEGER et J. VAN LOON. — *Rec. Trav. Chim.* 1932, **51**, 648
- 110 — A. STEGER et J. VAN LOON. — *Ibid.* 1932, **51**, 996.
- 111 — H. P. KAUFMANN, J. BALTES et H. BUTER. — *Ber.* 1937 - **70**, 903
- 112 — ELLIS et JONES. — *Analyst.* 1936, **61**, 812.
- 113 — R. J. BRUCE et P. G. DENLEY. — *Chem. and Ind.* 1937 - **15**, 937.
- 114 — V. G. BICKFORD, F. G. DOLLEAR et K. S. MARKLEY. — *Oil and Soap* 1938, **15**, 256.
- 115 — K. A. PELIKAN et J. D. MIKUSCH. — *Oil and Soap*, 1937, **14**, 209.
- 116 — K. MEINEL. — *Ann. der Chem.* 1934, **510**, 129. *Fette u. Seifen* 1936, **43**, 250 et 1937, **44**, 9.
- 117 — H. I. WATERMAN et C. VAN VLODROP. — *J. Soc. Chem. Ind.* 1936, **55**, 333 T.
- 118 — H. REYBAUD. — *Bulletin Mat. Grasses Pétroles et Dérivés* 1937 n° **356**, 311.
- 119 — P. MONDAIN MONVAL et S. MARTEAU. — *Ann. Combustibles liquides* 1937, **12**, 923.
- 120 — THOMSON et BALLANTYNE. — *J. Soc. Chem. Ind.* 1892, **11**, 506.

- 121 — PROCTER et HOLMES. — *J. Soc. Chem. Ind.* 1892, **11**, 506.
122 — J. REYNAUD (Mlle). — *60^{me} Congrès Ass. Fr. Av. Sc.* Marseille 1936,
p. 204.
123 — LEWKOWITSCH. — *Ouvrage mentionné* T. **3**, p. 194.
124 — F. STECHELE. — *Chim. et Ind.* 1935, **33**, 429.
125 — F. FRITZ. — *Chem. Abst.* 1935, **29**, 2002.
126 — G. RINCE. — *Rec. Trav. Chim.* 1932, **51**, 529.
127 — CHATTERJEE, SAHA et GOSWAMI. — *J. Indian Chem. Soc.* 1938, **15**,
433.
128 — K. S. MORREL et E. O. PHILLIPS. — *Fette u. Seifen* 1939, **46**, 541-
551.
-

OUVRAGES CONSULTÉS

LEWKOWITSCH. — *Chemical technology and analysis of Oils, Fats and Waxes*. Sixième édition (3 vol.) Londres, 1923 Macmillan éditeur.

HOLDE. — *Traité d'analyse des huiles minérales*, Paris, Béranger éditeur.

R. S. MORREL et H. R. WOOD. — *The Chemistry of drying oils* Londres, 1925 (Ernest Benn Limited).

H. HELLER. — *Handbuch der Chemie und Technologie der öle und Fette*, 2^e édition 1929.

SEELIGMANN-ZIECKE. — *Handbuch der Lack und Firnisindustrie*, Berlin, 1930 (Union Deutsche Verlagsgesellschaft).

RIVALS, MARGAILLAN et PADOVA. — *Matières Grasses et Industries Dérivées*, Paris, 1934. Baillière, éditeur.

GRIGNARD. — *Traité de chimie organique*. Tome X. *Les Matières Grasses*, par R. Padova, Paris 1939. Masson et Cie, éditeurs.

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
GENERALITES	11
PREMIERE PARTIE	
CHAPITRE I. — <i>Phénomènes chimiques au cours de l'oxydation des huiles</i>	21
Formation des peroxydes	24
Evolution des peroxydes	27
a) Rupture des peroxydes	28
b) Polymérisation après oxydation .	28
CHAPITRE II. — <i>Polymérisation des huiles à l'abri de l'air</i> ..	33
Polymérisation expliquée par la synthèse de diènes	35
CHAPITRE III. — <i>Technique du soufflage des huiles</i>	39
Procédés de Préparation des huiles soufflées	39
Procédés d'accélération d'oxydation .	40
Soufflage à haute température	41
Utilisation des huiles soufflées	43
DEUXIEME PARTIE	
CHAPITRE I. — <i>Méthodes d'analyses utilisées au cours de notre étude</i>	49
Préparation des huiles soufflées	56
CHAPITRE II. — <i>Le poids moléculaire des huiles soufflées</i> ..	57
CHAPITRE III. — <i>L'indice d'iode des huiles soufflées</i>	67
CHAPITRE IV. — <i>L'indice d'iode rhodanométrique des huiles soufflées</i>	73
CHAPITRE V. — <i>L'indice de Diènes des huiles soufflées</i> ..	79
CHAPITRE VI. — <i>L'indice de fixation de brome</i>	83

TROISIEME PARTIE

CHAPITRE	I. — <i>Soufflage de l'huile d'arachide</i>	91
	Mécanisme de l'oxydation	92
	Influence de la température sur le soufflage	95
	La Viscosité des huiles d'arachides soufflées	100
CHAPITRE	II. — <i>Soufflage de l'huile de soya</i>	109
CHAPITRE	III. — <i>Soufflage de l'huile de colza</i>	113
	Méthode permettant de distinguer les huiles de crucifères parmi les huiles végétales soufflées	117
CHAPITRE	IV. — <i>Soufflage de l'huile de lin</i>	123
CHAPITRE	V. — <i>Soufflage de l'huile de bois de Chine</i>	133
CHAPITRE	VI. — <i>Comparaison de l'oxydation des différentes huiles</i>	137
CHAPITRE	VII. — <i>Polymérisation des huiles par soufflage</i> ..	139
CHAPITRE	VIII. — <i>Résumé et Conclusions</i>	143
	INDEX BIBLIOGRAPHIQUE	145
	OUVRAGES CONSULTÉS	151

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté :

Pyrométrie optique

VU ET APPROUVÉ :

Marseille, le 28 Juin 1943

*Le Doyen de la Faculté des Sciences
de Marseille,*

G. CORROY

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Aix, le 29 Juin 1943

Le Recteur,

P. MARTINO

